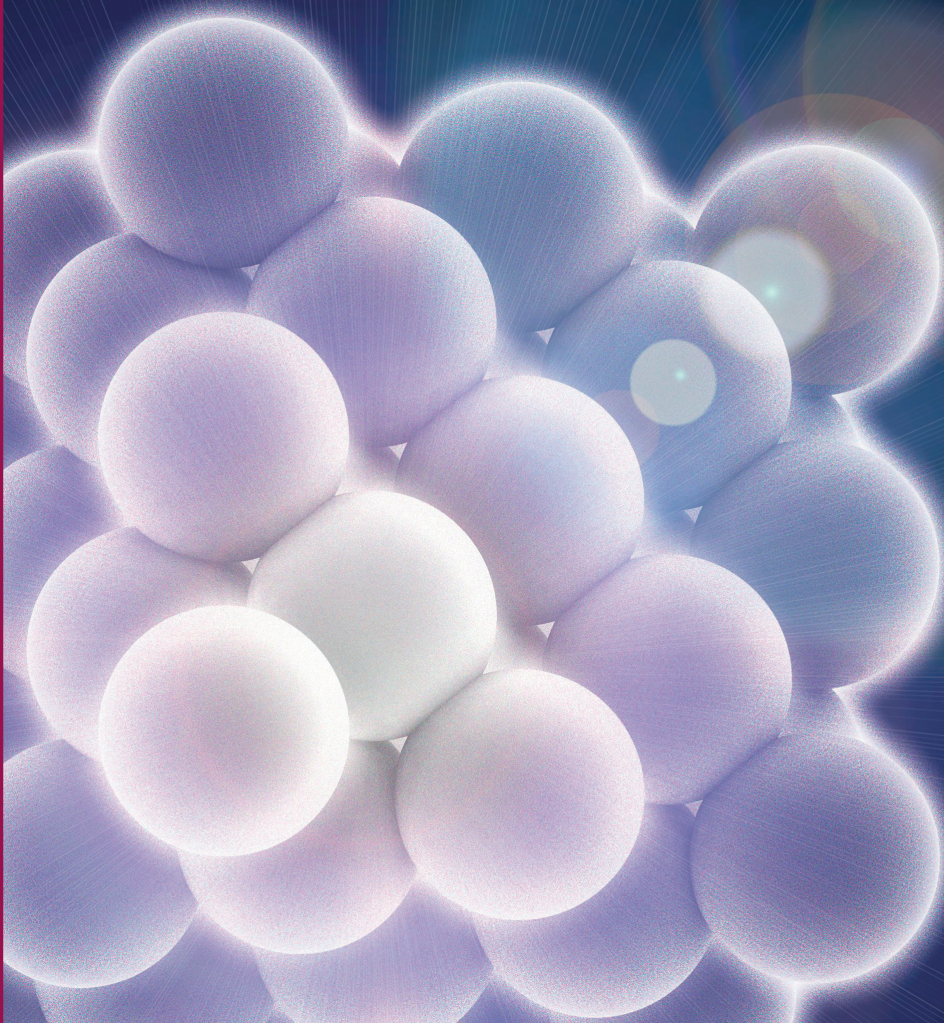




QUÍMICA INORGÂNICA

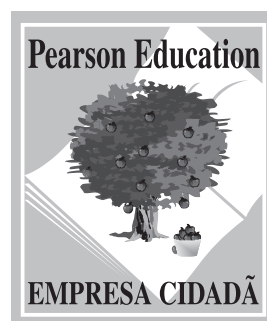
Gary L. Miessler • Paul J. Fischer • Donald A. Tarr

5ª edição





QUÍMICA INORGÂNICA



QUÍMICA INORGÂNICA

Gary L. Miessler • Paul J. Fischer • Donald A. Tarr

5ª edição

Gary L. Miessler

St. Olaf College

Paul J. Fischer

Macalester College

Donald A. Tarr

St. Olaf College

Tradução

Ana Julia Perrotti-Garcia

Revisão técnica

Cid Pereira

Doutor em ciências: físico-química pela USP

Professor adjunto de química geral e inorgânica na UFRJ — campus Macaé

André Luiz Bogado

*Doutor em ciências: química inorgânica pela UFSCar e pela
Universidade de Heidelberg*

Professor adjunto de química inorgânica na FACIP/UFU

PEARSON

abdr
ASSOCIAÇÃO
BRASILEIRA
DE DIREITOS
REPROGRÁFICOS
Respeite o direito autor!

© 2014 by Pearson Education do Brasil

Tradução autorizada a partir da edição original em inglês, *Inorganic chemistry*, 5. ed., publicada pela Pearson Education, Inc., sob o selo Addison-Wesley.

Todos os direitos reservados. Nenhuma parte desta publicação poderá ser reproduzida ou transmitida de qualquer modo ou por qualquer outro meio, eletrônico ou mecânico, incluindo fotocópia, gravação ou qualquer outro tipo de sistema de armazenamento e transmissão de informação, sem prévia autorização, por escrito, da Pearson Education do Brasil.

DIRETOR EDITORIAL E DE CONTEÚDO	Roger Trimer
GERENTE EDITORIAL	Kelly Tavares
SUPERVISORA DE PRODUÇÃO EDITORIAL	Silvana Afonso
COORDENADOR DE PRODUÇÃO EDITORIAL	Sérgio Nascimento
COORDENADORA DE PRODUÇÃO GRÁFICA	Tatiane Romano
EDITOR DE AQUISIÇÕES	Vinícius Souza
EDITORA DE TEXTO	Ana Mendes
EDITORES ASSISTENTES	Luiz Salla e Marcos Guimarães
PREPARAÇÃO	Renata Truys
REVISÃO	Filipe Larêdo
CAPA	Pedro Gentile
DIAGRAMAÇÃO	Casa de Ideias

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Câmara Brasileira do Livro, SP, Brasil)

Miessler, Gary L.

Química inorgânica / Gary L. Miessler, Paul J. Fischer, Donald A. Tarr; tradução Ana Julia Perrotti-Garcia; revisão técnica Cid Pereira, André Luiz Bogado. – 5. ed. – São Paulo: Pearson Education do Brasil, 2014.

Bibliografia
ISBN: 978-85-430-1442-5

1. Química inorgânica I. Fischer, Paul J. II. Tarr, Donald A. III. Pereira, Cid. IV. Bogado, André Luiz. V. Título.

13-13970

CDD-547

Índice para catálogo sistemático:

1. Química inorgânica 547

2014

Direitos exclusivos para a língua portuguesa cedidos à
Pearson Education do Brasil Ltda.,
uma empresa do grupo Pearson Education
Rua Nelson Francisco, 26
CEP 02712-100 – São Paulo – SP – Brasil
Fone: 11 2178-8686 – Fax: 11 2178-8688
vendas@pearson.com

Prefácio xi

Dedicatória e agradecimentos xii

Capítulo 1

Introdução à química inorgânica 1

- 1.1 O que é química inorgânica? 1
- 1.2 Contrastes com a química orgânica 1
- 1.3 A história da química inorgânica 4
- 1.4 Perspectiva 7
- Referências gerais* • 8

Capítulo 2

Estrutura atômica 9

- 2.1 Desenvolvimento histórico da teoria atômica 9
 - 2.1.1 A tabela periódica 10
 - 2.1.2 Descoberta das partículas subatômicas e o átomo de Bohr 11
- 2.2 A equação de Schrödinger 14
 - 2.2.1 A partícula em uma caixa 16
 - 2.2.2 Números quânticos e funções de onda atômicas 18
 - 2.2.3 O princípio de *Aufbau* 26
 - 2.2.4 Blindagem 30
- 2.3 Propriedades periódicas dos átomos 36
 - 2.3.1 Energia de ionização 36
 - 2.3.2 Afinidade eletrônica 37
 - 2.3.3 Raios covalentes e iônicos 38
- Referências gerais* 41 • *Problemas* 41

Capítulo 3

Teoria das ligações 45

- 3.1 Diagramas de elétron-ponto de Lewis 45
 - 3.1.1 Ressonância 46
 - 3.1.2 Expansão da regra do octeto 46
 - 3.1.3 Carga formal 47
 - 3.1.4 Ligações múltiplas em compostos de Be e B 49
- 3.2 Repulsão do par de elétrons da camada de valência 51
 - 3.2.1 Repulsão do par isolado 53
 - 3.2.2 Ligações múltiplas 55
 - 3.2.3 Efeitos da eletronegatividade e do tamanho atômico 57
 - 3.2.4 Empacotamento do ligante próximo 63
- 3.3 Polaridade molecular 66
- 3.4 Ligação com hidrogênio 67
- Referências gerais* 70 • *Problemas* 70

Capítulo 4

Simetria e teoria de grupo 75

- 4.1 Elementos e operações de simetria 75
- 4.2 Grupos de pontos 80
 - 4.2.1 Grupos de baixa e alta simetrias 82
 - 4.2.2 Outros grupos 84
- 4.3 Propriedades e representações de grupos 90
 - 4.3.1 Matrizes 91
 - 4.3.2 Representações de grupos de pontos 92
 - 4.3.3 Tabelas de caracteres 94
- 4.4 Exemplos e aplicações de simetria 100
 - 4.4.1 Quiralidade 100
 - 4.4.2 Vibrações moleculares 101
- Referências gerais* 111 • *Problemas* 111

Capítulo 5

Orbitais moleculares 117

- 5.1 Formação de orbitais moleculares a partir de orbitais atômicos 117
 - 5.1.1 Orbitais moleculares de orbitais *s* 118
 - 5.1.2 Orbitais moleculares de orbitais *p* 120

5.1.3	Orbitais moleculares de orbitais d	121
5.1.4	Orbitais não ligantes e outros fatores	122
5.2	Moléculas diatômicas homonucleares	122
5.2.1	Orbitais moleculares	122
5.2.2	Hibridização de orbitais	124
5.2.3	Moléculas diatômicas dos primeiros e segundos períodos	125
5.2.4	Espectroscopia fotoelétrica	130
5.3	Moléculas diatômicas heteronucleares	132
5.3.1	Ligações polares	132
5.3.2	Compostos iônicos e orbitais moleculares	137
5.4	Orbitais moleculares para moléculas maiores	138
5.4.1	FHF ⁻	139
5.4.2	CO ₂	141
5.4.3	H ₂ O	147
5.4.4	NH ₃	151
5.4.5	CO ₂ revisitado com operadores projeção	155
5.4.6	BF ₃	157
5.4.7	Orbitais híbridos	159
Referências gerais		163 • Problemas 163

Capítulo 6

Química ácido-base e doadora-aceptora 167

6.1	Modelos ácido-base como conceitos organizadores	167
6.1.1	Histórico dos modelos de ácidos-bases	167
6.2	Conceito de Arrhenius	168
6.3	Conceito de Brønsted-Lowry	169
6.3.1	Solventes não aquosos e força ácido-base	170
6.3.2	Superácidos de Brønsted-Lowry	171
6.3.3	Medidas termodinâmicas em solução	173
6.3.4	Acidez e basicidade de Brønsted-Lowry em fase gasosa	174
6.3.5	Superbases de Brønsted-Lowry	176
6.3.6	Tendências na basicidade de Brønsted-Lowry	177
6.3.7	Força ácida de Brønsted-Lowry de compostos binários de hidrogênio	180
6.3.8	Força dos oxiácidos de Brønsted-Lowry	181
6.3.9	Acidez de Brønsted-Lowry dos cátions aquosos	181
6.4	Conceito de ácido-base de Lewis e orbitais de fronteira	182
6.4.1	Orbitais de fronteira e reações ácido-base	183
6.4.2	Suporte espectroscópico para as interações de orbitais de fronteira	186
6.4.3	Quantificação da basicidade de Lewis	187
6.4.4	A escala de afinidade do BF ₃ para a basicidade de Lewis	189
6.4.5	Ligações halogênicas	190
6.4.6	Efeitos indutivos na acidez e na basicidade de Lewis	191
6.4.7	Efeitos estéricos sobre a acidez e a basicidade de Lewis	192
6.4.8	Pares de Lewis obstruídos	194
6.5	Forças intermoleculares	195
6.5.1	Ligações de hidrogênio	195
6.5.2	Interações receptor-substrato	198
6.6	Ácidos e bases duros e moles	199
6.6.1	Teoria dos ácidos e bases duros e moles	201
6.6.2	Medidas quantitativas de ácidos e bases duros e moles	203
Referências gerais		209 • Problemas 209

Capítulo 7

Estado sólido cristalino 213

7.1	Fórmulas e estruturas	213
7.1.1	Estruturas simples	213
7.1.2	Estruturas de compostos binários	219
7.1.3	Compostos mais complexos	221
7.1.4	Relação de raio	222
7.2	Termodinâmica da formação de cristais iônicos	223
7.2.1	Energia de rede e a constante de Madelung	224
7.2.2	Solubilidade, tamanho do íon e conceito de ácidos e bases duros e moles	225

7.3 Orbitais moleculares e estrutura da banda	227
7.3.1 Diodos, o efeito fotovoltaico e os diodos emissores de luz	230
7.3.2 Pontos quânticos	232
7.4 Supercondutividade	234
7.4.1 Ligas supercondutoras de baixa temperatura	234
7.4.2 A teoria da supercondutividade (pares de Cooper)	235
7.4.3 Supercondutores de alta temperatura: $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ e compostos relacionados	235
7.5 Ligação em cristais iônicos	236
7.6 Imperfeições em sólidos	237
7.7 Silicatos	238
<i>Referências gerais</i>	242
• <i>Problemas</i>	242

Capítulo 8

Química dos elementos do grupo representativo 245

8.1 Tendências gerais na química do grupo representativo	245
8.1.1 Propriedades físicas	245
8.1.2 Eletronegatividade	247
8.1.3 Energia de ionização	248
8.1.4 Propriedades químicas	249
8.2 Hidrogênio	253
8.2.1 Propriedades químicas	254
8.3 Grupo 1: os metais alcalinos	254
8.3.1 Os elementos	255
8.3.2 Propriedades químicas	255
8.4 Grupo 2: os alcalino-terrosos	259
8.4.1 Os elementos	259
8.4.2 Propriedades químicas	259
8.5 Grupo 13	261
8.5.1 Os elementos	261
8.5.2 Outra química dos elementos do Grupo 13	264
8.6 Grupo 14	267
8.6.1 Os elementos	267
8.6.2 Compostos	275
8.7 Grupo 15	279
8.7.1 Os elementos	279
8.7.2 Compostos	281
8.8 Grupo 16	285
8.8.1 Os elementos	285
8.9 Grupo 17: os halogênios	289
8.9.1 Os elementos	289
8.10 Grupo 18: os gases nobres	295
8.10.1 Os elementos	295
8.10.2 Química dos elementos do Grupo 18	296
<i>Referências gerais</i>	303
• <i>Problemas</i>	303

Capítulo 9

Química de coordenação I: estruturas e isômeros 307

9.1 História	307
9.2 Nomenclatura	311
9.3 Isomerismo	315
9.3.1 Estereoisômeros	315
9.3.2 Complexos tetracoordenados	316
9.3.3 Quiralidade	317
9.3.4 Complexos hexacoordenados	317
9.3.5 Combinações de anéis quelatos	321
9.3.6 Conformação do anel ligante	323
9.3.7 Isômeros constitucionais	324
9.3.8 Separação e identificação de isômeros	328
9.4 Números de coordenação e estruturas	330
9.4.1 Números de coordenação 1, 2 e 3	330
9.4.2 Número de coordenação 4	332
9.4.3 Número de coordenação 5	334

9.4.4	Número de coordenação 6	335
9.4.5	Número de coordenação 7	336
9.4.6	Número de coordenação 8	337
9.4.7	Números de coordenação maiores	339
9.5	Estruturas de coordenação	340
<i>Referências gerais</i>		345 • <i>Problemas</i> 346

Capítulo 10**Química de coordenação II: ligações 349**

10.1	Evidências para as estruturas eletrônicas	349
10.1.1	Dados termodinâmicos	349
10.1.2	Suscetibilidade magnética	351
10.1.3	Espectros eletrônicos	354
10.1.4	Números de coordenação e formas moleculares	355
10.2	Teorias da ligação	355
10.2.1	Teoria do campo cristalino	356
10.3	Teoria do campo ligante	357
10.3.1	Orbitais moleculares para complexos octaédricos	357
10.3.2	Divisão de orbital e <i>spin</i> eletrônico	363
10.3.3	Energias de estabilização do campo ligante	365
10.3.4	Complexos quadrado-planares	368
10.3.5	Complexos tetraédricos	372
10.4	Sobreposição angular	373
10.4.1	Interações doador- σ	374
10.4.2	Interações aceptor- π	376
10.4.3	Interações doador- π	378
10.4.4	A série espectroquímica	379
10.4.5	Magnitudes de e_{σ} , e_{π} e Δ	380
10.4.6	Uma série magnetoquímica	383
10.5	O efeito Jahn-Teller	384
10.6	Preferências de tetra e hexacoordenadas	385
10.7	Outros formatos	388
<i>Referências gerais</i>		389 • <i>Problemas</i> 389

Capítulo 11**Química de coordenação III: espectros eletrônicos 395**

11.1	Absorção da luz	395
11.1.1	Lei de absorção de Beer-Lambert	396
11.2	Números quânticos de átomos multieletrônicos	397
11.2.1	Acoplamento <i>spin</i> -órbita	403
11.3	Espectros eletrônicos de compostos de coordenação	404
11.3.1	Regras de seleção	405
11.3.2	Diagramas de correlação	406
11.3.3	Diagramas de Tanabe-Sugano	408
11.3.4	Espectros e distorções de Jahn-Teller	413
11.3.5	Aplicações dos diagramas de Tanabe-Sugano	416
11.3.6	Complexos tetraédricos	420
11.3.7	Espectros de transferência de carga	421
11.3.8	Aplicações da transferência de carga e de energia	422
<i>Referências gerais</i>		424 • <i>Problemas</i> 425

Capítulo 12**Química de coordenação IV: reações e mecanismos 429**

12.1	Fundamentos	429
12.2	Reações de substituição	431
12.2.1	Compostos lábeis e inertes	431
12.2.2	Mecanismos de substituição	433
12.3	Consequências cinéticas das vias de reação	433
12.3.1	Dissociação (<i>D</i>)	434
12.3.2	Troca (<i>I</i>)	435
12.3.3	Associação (<i>A</i>)	435
12.3.4	Complexos de pré-associação	436

12.4 Evidências experimentais na substituição octaédrica	437
12.4.1 Dissociação	437
12.4.2 Relações lineares de energia livre	439
12.4.3 Mecanismos associativos	441
12.4.4 O mecanismo de base conjugada	442
12.4.5 O efeito quelato cinético	444
12.5 Estereoquímica das reações	444
12.5.1 Substituição em complexos <i>trans</i>	445
12.5.2 Substituição em complexos <i>cis</i>	447
12.5.3 Isomerização de anéis quelatos	448
12.6 Reações de substituição de complexos quadrado-planares	448
12.6.1 Cinética e estereoquímica das substituições quadrado-planares	449
12.6.2 Evidências para reações associativas	449
12.7 O efeito <i>trans</i>	451
12.7.1 Explicações sobre o efeito <i>trans</i>	453
12.8 Reações de oxirredução	454
12.8.1 Reações de esfera interna e de esfera externa	454
12.8.2 Condições para altos e baixos números de oxidação	458
12.9 Reações de ligantes coordenados	459
12.9.1 Hidrólise de ésteres, amidas e peptídeos	459
12.9.2 Reações modelo	460
12.9.3 Substituição eletrófila	461
Referências gerais	462
• Problemas	463

Capítulo 13

Química de organometálicos 467

13.1 Fundamento histórico	468
13.2 Ligantes orgânicos e nomenclatura	470
13.3 A regra dos 18 elétrons	472
13.3.1 Contagem de elétrons	472
13.3.2 Por que 18 elétrons?	475
13.3.3 Complexos quadrado-planares	477
13.4 Ligantes em química de organometálicos	478
13.4.1 Complexos carbonílicos (CO)	478
13.4.2 Ligantes semelhantes ao CO	484
13.4.3 Complexos hidreto e di-hidrogênio	487
13.4.4 Ligantes tendo sistemas π estendidos	488
13.5 Ligação entre átomos metálicos e sistemas π orgânicos	491
13.5.1 Sistemas π lineares	491
13.5.2 Sistemas π cíclicos	493
13.5.3 Complexos fulereno	500
13.6 Complexos contendo ligações M—C, M=C e M $\equiv$ C	502
13.6.1 Alquila e complexos relacionados	502
13.6.2 Complexos carbeno	505
13.6.3 Complexos carbino (alquilidino)	507
13.6.4 Complexos carbeto e cumuleno	508
13.6.5 Fios de carbono: pontes poli-ino e polieno	509
13.7 Método de classificação de ligações covalentes	510
13.8 Análise espectral e caracterização de complexos organometálicos	513
13.8.1 Espectros infravermelhos	514
13.8.2 Espectros de RMN	517
13.8.3 Exemplos de caracterização	519
Referências gerais	523
• Problemas	523

Capítulo 14

Reações organometálicas e catálise 531

14.1 Reações envolvendo ganho ou perda de ligantes	531
14.1.1 Dissociação e substituição do ligante	531
14.1.2 Adição oxidativa e ativação da ligação C—H	535
14.1.3 Eliminação redutiva e acoplamento cruzado catalisado por Pd	537
14.1.4 Metátese da ligação σ	538
14.1.5 Aplicação de ligantes tipo pinça	539

14.2	Reações envolvendo modificação de ligantes	540
14.2.1	Inserção	540
14.2.2	Inserção de carbonila (migração de alquila)	540
14.2.3	Exemplos de inserções 1,2	544
14.2.4	Eliminação de hidreto	544
14.2.5	Abstração	544
14.3	Catalisadores organometálicos	545
14.3.1	Deuteração catalítica	545
14.3.2	Hidroformilação	546
14.3.3	Processo de ácido acético tipo Monsanto	550
14.3.4	Processo Wacker (Smidt)	551
14.3.5	Hidrogenação por catalisador de Wilkinson	552
14.3.6	Metátese da olefina	554
14.4	Catalisadores heterogêneos	559
14.4.1	Polimerizações de Ziegler-Natta	559
14.4.2	Reação água-gás	560
	<i>Referências gerais</i>	562 • <i>Problemas</i> 563

Capítulo 15

Comparação entre o grupo dos elementos representativos e a química organometálica 567

15.1	O grupo dos elementos representativos em comparação com os complexos binários carbonila	567
15.2	A analogia isolobal	569
15.2.1	Extensões da analogia	572
15.2.2	Exemplos de aplicações da analogia	576
15.3	Ligações metal-metal	577
15.3.1	Múltiplas ligações metal-metal	578
15.4	<i>Clusters</i> compostos	583
15.4.1	Boranos	583
15.4.2	Heteroboranos	589
15.4.3	Metaloboranos e metalocarboranos	590
15.4.4	<i>Clusters</i> carbonila	593
15.4.5	<i>Clusters</i> carbono-centrados	597
15.4.6	Comentários adicionais sobre os <i>clusters</i>	598
	<i>Referências gerais</i>	599 • <i>Problemas</i> 600

Apêndice A Respostas aos exercícios 605

Apêndice B pode ser encontrado *on-line* em <sv.pearson.com.br>

**Apêndice C Tabelas de caracteres 625****Índice remissivo 635**

O rápido desenvolvimento da química inorgânica torna cada vez mais desafiadora a tarefa de fornecer um livro didático que seja contemporâneo e atenda às necessidades de quem for usá-lo. Apreciamos as sugestões construtivas fornecidas por estudantes, professores e revisores e adotamos muitas delas, tendo em mente as restrições impostas pelo espaço e pelo escopo do livro. A ênfase principal na preparação desta edição foi sua atualização, proporcionando clareza e uma variedade de recursos úteis.

Novidades da quinta edição:

- Discussões novas e ampliadas foram incorporadas em muitos capítulos, para refletir temas de interesse contemporâneo: por exemplo, pares de Lewis frustrados (Capítulo 6), diretrizes IUPAC definindo as ligações de hidrogênio (Capítulo 6), ligações múltiplas entre elementos do Grupo 13 (Capítulo 8), grafino (Capítulo 8), desenvolvimentos na química dos gases nobres (Capítulo 8), estruturas metal-orgânicas (Capítulo 9), ligantes em pinça (Capítulo 9), a série magnetoquímica (Capítulo 10), fotossensibilizadores (Capítulo 11), “fios” de carbono poliiino e polieno (Capítulo 13), volume percentual enterrado de ligantes (Capítulo 14) e introduções à ativação da ligação C—H, acoplamento cruzado catalisado por Pd e metátese da ligação σ (Capítulo 14).
- Para melhor representar as formas dos orbitais moleculares, estamos fornecendo imagens geradas pelo programa de modelagem molecular, para a maioria dos orbitais apresentados no Capítulo 5.
- Em uma linha similar, para retratar com mais precisão as formas de muitas moléculas, geramos novas imagens usando arquivos CIF a partir das determinações de estruturas cristalinas disponíveis. Esperamos que os leitores considerem essas imagens como uma melhora significativa em relação aos desenhos e imagens ORTEP que elas substituem.
- A discussão de eletronegatividade em conexão com o modelo de RPECV no Capítulo 3 foi expandida, e a eletronegatividade do grupo foi acrescentada.
- Em resposta às solicitações dos usuários, a abordagem de operador de projeção foi adicionada no contexto de orbitais moleculares de moléculas não lineares, no Capítulo 5.
- O Capítulo 8 inclui mais elaborações em diagramas de Frost, e conteúdo adicional sobre suscetibilidade magnética foi incorporado no Capítulo 10.
- O Capítulo 6 foi reorganizado, para destacar aspectos contemporâneos da química ácido-base e para incluir uma ampla gama de medidas de força relativa de ácidos e bases.
- No Capítulo 9, inúmeras imagens foram adicionadas, para fornecer exemplos mais contemporâneos das geometrias de complexos de coordenação e estruturas de coordenação.
- O método de Classificação de Ligações Covalentes e os gráficos MLX foram agora introduzidos no Capítulo 13.
- Aproximadamente 15% dos problemas no final dos capítulos são novos, a maioria com base na literatura inorgânica recente. Para incentivar ainda mais um compromisso profundo com a literatura, mais problemas envolvendo extração e interpretação de informações da literatura foram incluídos. O número total de problemas é superior a 580.
- Os valores das constantes físicas apresentados logo depois do Apêndice C foram revistos para usar os valores mais recentes citados no site do NIST.
- Esta edição expande o uso da cor para realçar mais a arte e a química dentro do texto e para melhorar a legibilidade das tabelas.

A necessidade de adicionar material para acompanhar o ritmo dos desenvolvimentos na química inorgânica, mantendo um tamanho razoável, é um desafio, e é preciso tomar decisões difíceis sobre o conteúdo. Para permitir que houvesse espaço para um conteúdo maior, sem

aumentar significativamente a extensão do livro, o Apêndice B, que contém tabelas diversas, foi colocado *on-line* para livre acesso em <sv.pearson.com.br>.

Esperamos que o texto seja muito útil aos leitores.



Sala Virtual

A Sala Virtual (<sv.pearson.com.br>) oferece recursos adicionais que auxiliarão professores e alunos na exposição das aulas e no processo de aprendizagem.

Para professores:

- Apresentações em PowerPoint.
- Galeria de imagens.
- Manual de soluções (em inglês).

Para estudantes:

- Respostas dos exercícios pares.
- Apêndice B.
- Dados úteis e tabelas.

Dedicatória e agradecimentos

Gostaríamos de dedicar este livro a nossos orientadores de pesquisa de doutorado Louis H. Pignolet (Miessler) e John E. Ellis (Fischer), por ocasião do septuagésimo aniversário de ambos. Esses químicos nos inspiraram ao longo de suas carreiras, por sua criatividade excepcional para a síntese química e pela dedicação à disciplina acadêmica. Estamos gratos por termos sido treinados por esses expoentes profissionais de grande vocação pela química inorgânica.

Agradecemos a Kaitlin Hellie pela geração de imagens de orbitais moleculares (Capítulo 5), a Susan Green pela simulação de espectros fotoeletrônicos (Capítulo 5), a Zoey Rose Herm por gerar imagens de estruturas metalorgânicas (Capítulo 9) e a Laura Avena pela assistência com as imagens geradas a partir de arquivos CIF. Também somos gratos a Sophia Hayes pelos conselhos úteis sobre os operadores de projeção e a Robert Rossi e Gerard Parkin pelos valiosos debates. Também gostaríamos de agradecer a Andrew Mobley (Grinnell College), Dave Finster (Wittenberg University) e Adam Johnson (Harvey Mudd College) por sua revisão detalhada de nosso texto. Agradecemos ainda por toda a contribuição de Jeanne Zalesky e Coleen Morrison, nossos editores na Pearson, e Jacki Russell, do GEX Publishing Services.

Por fim, valorizamos muito as sugestões dos revisores e dos outros professores listados a seguir e dos muitos estudantes em St. Olaf College e Macalester College que apontaram as melhorias necessárias. Embora nem todas as sugestões tenham sido incluídas por conta de restrições sobre o escopo e a extensão do texto, agradecemos aos muitos que ofereceram *feedback* construtivo. Todas essas ideias melhoram nossa prática didática de química inorgânica e serão consideradas novamente para a próxima edição.

Revisores da quinta edição de *Química inorgânica*

Christopher Bradley
Texas Tech University
 Stephen Contakes
Westmont College
 Mariusz Kozik
Canisius College
 Evonne Rezler
FL Atlantic University
 Sheila Smith
University of Michigan-Dearborn
 Matt Whited
Carleton College

Peter Zhao
East Tennessee State University

Revisores das edições anteriores de *Química inorgânica*

John Arnold
University of California-Berkeley

Ronald Bailey
Rensselaer Polytechnic University

Robert Balahura
University of Guelph

Craig Barnes
University of Tennessee-Knoxville

Daniel Bedgood
Arizona State University

Simon Bott
University of Houston

Joe Bruno
Wesleyan University

James J. Dechter
University of Central Oklahoma

Nancy Deluca
University of Massachusetts-Lowell

Charles Dismukes
Princeton University

Kate Doan
Kenyon College

Charles Drain
Hunter College

Jim Finholt
Carleton College

Derek P. Gates
University of British Columbia

Daniel Haworth
Marquette University

Stephanie K. Hurst
Northern Arizona University

Michael Johnson
University of Georgia

Jerome Kiester
University of Buffalo

Katrina Miranda
University of Arizona

Michael Moran
West Chester University

Wyatt Murphy
Seton Hall University

Mary-Ann Pearsall
Drew University

Laura Pence
University of Hartford

Greg Peters
University of Memphis

Cortland Pierpont
University of Colorado

Robert Pike
College of William and Mary

Jeffrey Rack
Ohio University
Gregory Robinson
University of Georgia
Lothar Stahl
University of North Dakota
Karen Stephens
Whitworth College
Robert Stockland
Bucknell University
Dennis Strommen
Idaho State University
Patrick Sullivan
Iowa State University
Duane Swank
Pacific Lutheran University
William Tolman
University of Minnesota
Robert Troy
Central Connecticut State University
Edward Vitz
Kutztown University
Richard Watt
University of New Mexico
Tim Zauche
University of Wisconsin-Platteville
Chris Ziegler
University of Akron

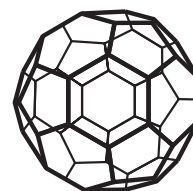
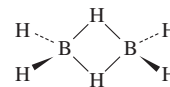
Gary L. Miessler
St. Olaf College
Northfield, Minnesota
Paul J. Fischer
Macalester College
St. Paul, Minnesota

Agradecimento dos editores brasileiros

Temos de agradecer à preciosa colaboração de todos aqueles que, de alguma forma, se envolveram no processo de desenvolvimento deste livro e nos ajudaram a torná-lo possível. Em especial, agradecemos aos avaliadores da edição original, que recomendaram a sua tradução para o português:

Cid Pereira
Dalmo Mandelli
Glaucio Braga Ferreira
Gleison Antonio Casagrande

Introdução à química inorgânica



1.1 O que é química inorgânica?

Se a química orgânica é definida como a química dos compostos de hidrocarbonetos e seus derivados, a química inorgânica pode ser descrita amplamente como a química de “todas as demais substâncias”. Nesse grupo, incluem-se todos os outros elementos da tabela periódica, inclusive o carbono, que desempenha um papel importante e crescente na química inorgânica. O grande campo da química organometálica estabelece uma conexão entre ambas as áreas, englobando os compostos que contêm ligações metal-carbono, incluindo também a catálise de diversas reações orgânicas. A química bioinorgânica estabelece uma conexão entre a bioquímica e a química inorgânica e tem um enfoque importante nas aplicações médicas. A química ambiental inclui o estudo de compostos orgânicos e inorgânicos. Em resumo, a área da química inorgânica é vasta e fornece essencialmente um campo ilimitado para a pesquisa e possíveis aplicações práticas.

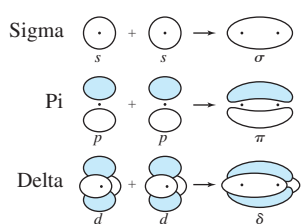
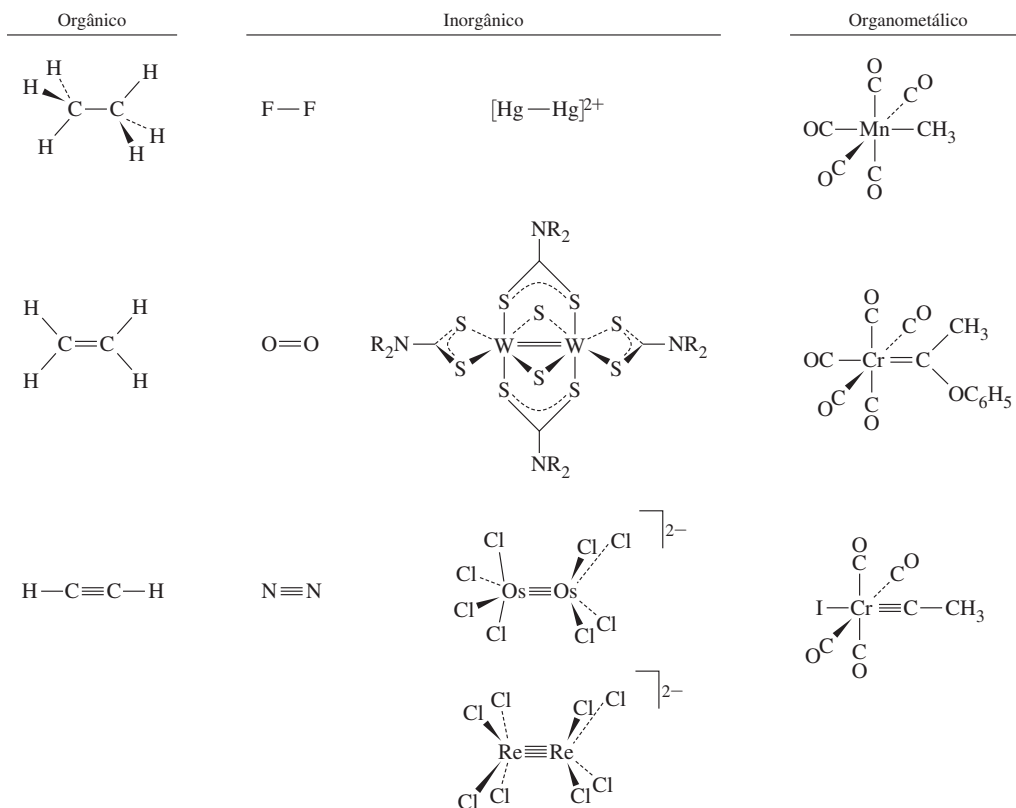
1.2 Contrastes com a química orgânica

É oportuno fazermos algumas comparações entre compostos orgânicos e inorgânicos. Em ambas as áreas, são encontradas ligações covalentes simples, duplas e triplas (**Figura 1.1**); para compostos inorgânicos, incluem-se ligações diretas metal-metal e ligações metal-carbono. Embora o número máximo de ligações entre dois átomos de carbono seja três, há muitos compostos que contêm ligações quádruplas entre os átomos de metal. Além das ligações sigma e pi comuns na química orgânica, átomos de metal com ligações quádruplas contêm uma ligação delta (δ) (**Figura 1.2**); uma combinação de uma ligação sigma, duas ligações pi e uma ligação delta compõem a ligação quádrupla. A ligação delta é possível nesses casos porque os átomos de metal têm orbitais *d* para usar na ligação, enquanto o carbono tem apenas os orbitais *s* e *p* energeticamente acessíveis para a ligação.

Compostos com ligações “pentavalentes” entre metais de transição têm sido relatados (**Figura 1.3**), acompanhados de debates sobre se tais ligações merecem a designação “quíntuplas”.

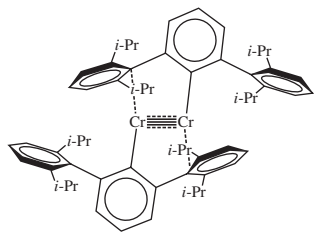
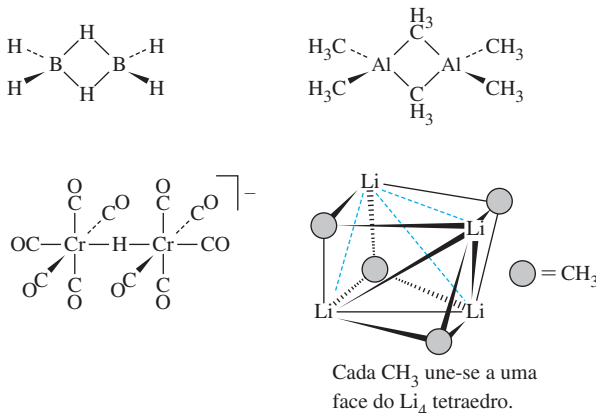
Em compostos orgânicos, o hidrogênio quase sempre está ligado a um único carbono. Em compostos inorgânicos, o hidrogênio frequentemente encontra-se como um átomo de união entre dois ou mais átomos. Pontes de hidrogênio unindo átomos também podem ocorrer em compostos metálicos em que os átomos de hidrogênio formam pontes entre as arestas ou as faces de poliedros de átomos de metais. Grupos alquila podem também atuar como pontes em compostos inorgânicos, uma função raramente encontrada em química orgânica, exceto em intermediários de reação. Exemplos de átomos de hidrogênio terminal e de ponte e de grupos alquila em compostos inorgânicos são encontrados na **Figura 1.4**.

Algumas das diferenças mais marcantes entre a química do carbono e a de muitos outros elementos residem na geometria e no número de coordenação. Embora o carbono seja normalmente limitado a um número de coordenação máximo de quatro (um máximo de quatro átomos ligados ao carbono, como em CH_4), numerosos compostos inorgânicos têm átomos centrais com números de coordenação de cinco, seis, sete ou mais; a geometria de coordenação mais comum para metais de transição é um arranjo octaédrico em torno de um átomo central, como mostrado

FIGURA 1.1 Ligações simples e múltiplas em moléculas orgânicas e inorgânicas.**FIGURA 1.2** Exemplos de interações de ligações.

por $[TiF_6]^{3-}$ (**Figura 1.5**). Além disso, compostos inorgânicos apresentam geometrias de coordenação diferentes daquelas encontradas para o carbono. Por exemplo, embora o carbono com número de coordenação 4 quase sempre seja tetraédrico, tanto a geometria tetraédrica quanto a quadrado-planar ocorrem em compostos com número de coordenação 4 para metais e não metais. Quando há elementos metálicos no centro, com ânions ou moléculas neutras (*ligantes*) ligados a eles (frequentemente por meio de N, O ou S), são chamados de *compostos de coordenação*. Quando o carbono é o elemento diretamente ligado a átomos ou íons metálicos, também são classificados como complexos *organometálicos*.

A geometria tetraédrica, geralmente encontrada em compostos de carbono com número de coordenação 4, também ocorre de forma diferente em algumas moléculas inorgânicas. O metano contém quatro hidrogênios dispostos em um tetraedro regular em torno do carbono. O fósforo

**FIGURA 1.3** Exemplo de ligações pentavalentes.**FIGURA 1.4** Exemplos de compostos inorgânicos contendo átomos de hidrogênio terminal e de ponte e grupos alquila.

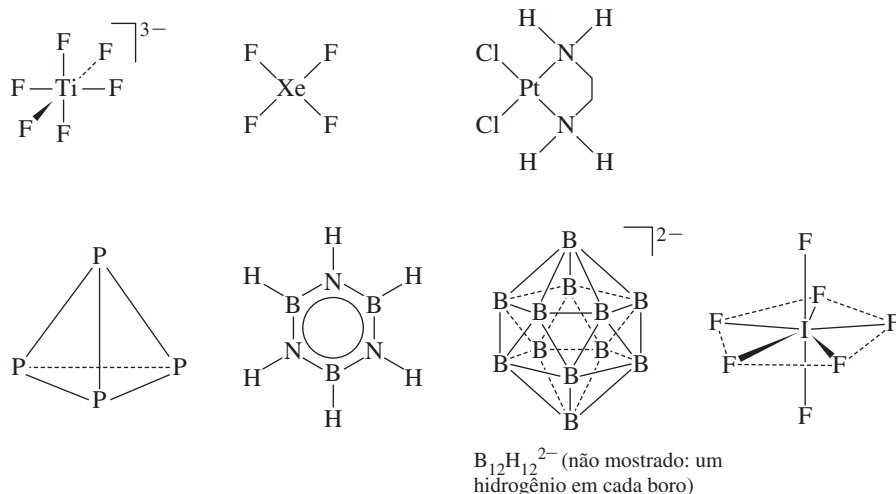


FIGURA 1.5 Exemplos da geometria dos compostos inorgânicos π .

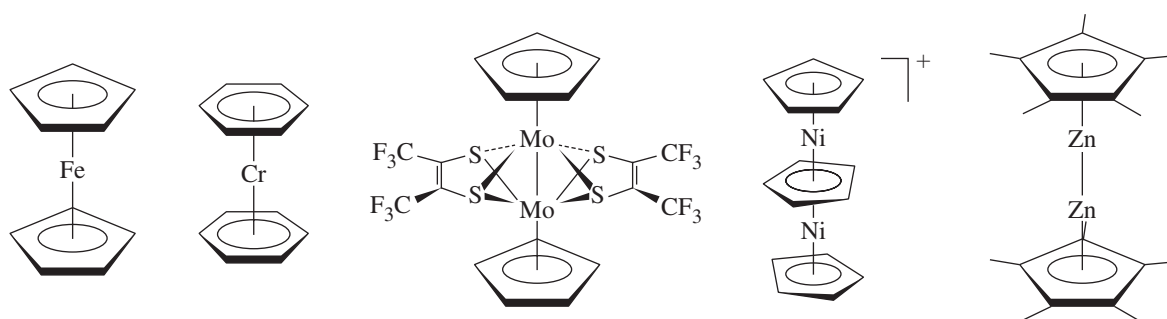


FIGURA 1.6 Compostos inorgânicos contendo anéis aromáticos com ligações.

elementar é tetra-atômico (P_4) e tetraédrico, mas sem átomo central. Outros elementos também podem formar moléculas em que os átomos exteriores circundam uma cavidade central; um exemplo é o boro, que forma inúmeras estruturas contendo unidades B_{12} icosaédricas. A Figura 1.5 apresenta exemplos de algumas geometrias encontradas em compostos inorgânicos.

Anéis aromáticos são comuns em química orgânica, e os grupos arila também podem formar ligações sigma com metais. No entanto, os anéis aromáticos também podem se ligar a metais de uma forma drasticamente diferente, usando seus orbitais π , como mostrado na **Figura 1.6**. O resultado é um átomo de metal ligado acima do centro do anel, quase como se estivesse suspenso no espaço. Em muitos casos, os átomos de metais ficam situados entre dois anéis aromáticos (são os chamados “compostos sanduíche”). Existem compostos sanduíche com múltiplas camadas de metais e anéis aromáticos.

O carbono desempenha um papel incomum em diversos *compostos metálicos* tipo *cluster*, nos quais um átomo de carbono situa-se no centro de um poliedro formado por átomos de metal. São conhecidos exemplos de *clusters* de carbono centrado com cinco, seis ou mais metais circundantes (**Figura 1.7**). O papel marcante que o carbono desempenha nesses *clusters* representou um desafio para os teóricos da química inorgânica.

Além disso, desde meados da década de 1980, a química do carbono elementar tem florescido. Esse fenômeno começou com a descoberta dos fulerenos, mais notadamente o *cluster* C₆₀, apelidado de “buckminsterfulereno”, em homenagem ao arquiteto que projetou a cúpula geodésica (Richard Buckminster Fuller). Muitos outros fulerenos (*buckyballs*) são conhecidos e servem como núcleos para uma variedade de derivados. Além disso, inúmeras outras formas de carbono (por exemplo, nanotubos de carbono, nanofitas, grafeno e fios de carbono) têm atraído muito interesse e mostram potencial para aplicações em campos tão diversos quanto a nanoeletrônica.

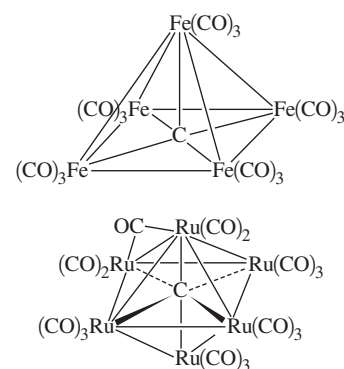
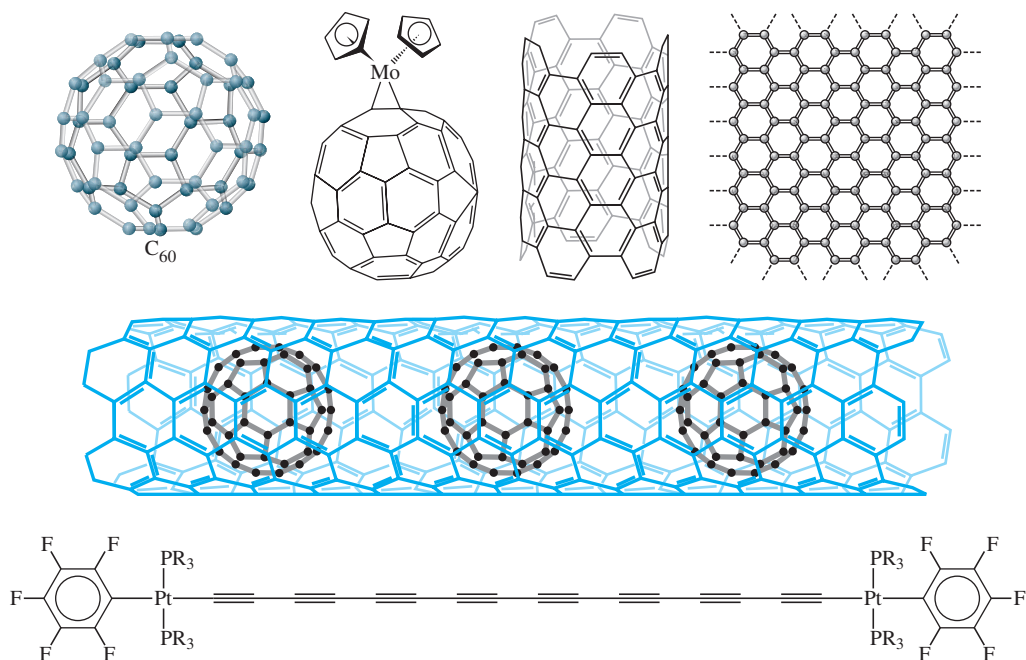


FIGURA 1.7 *Clusters metálicos com carbono centrado.*

FIGURA 1.8 O fulereno C_{60} , um composto do fulereno, um nanotubo de carbono, grafeno, uma “*peapod*” (vagem) de carbono e um “fio” polieno conectando átomos de platina.



coletes à prova de balas e dispositivos para administração de medicamentos. A **Figura 1.8** fornece exemplos dessas novas formas de carbono.

A era das linhas divisórias claras entre os subcampos da química há muito se tornou obsoleta. Muitos dos temas deste livro, como a química ácido-base e as reações organometálicas, são de interesse vital para os estudiosos da química orgânica. Outros temas, como as reações de oxirredução, os espectros e as relações de solubilidade, interessam aos químicos analíticos. Assuntos relacionados à determinação da estrutura, aos espectros, à condutividade e às teorias de ligação são do interesse dos físico-químicos. Por fim, o uso de catalisadores organometálicos estabelece uma conexão com a petroquímica e a química dos polímeros; e os compostos de coordenação, como a hemoglobina e as enzimas que contêm metal, estabelecem uma conexão semelhante com a bioquímica. Muitos químicos inorgânicos trabalham com profissionais de outros campos a fim de aplicar as descobertas químicas para enfrentar os desafios modernos em medicina, energia, meio ambiente, ciência dos materiais e outros campos. Resumidamente, a química inorgânica moderna não é um campo de estudo fragmentado, mas tem inúmeras interconexões com outras áreas da ciência, da medicina, da tecnologia e de outras disciplinas.

O restante deste capítulo dedica-se a uma breve história das origens da química inorgânica e a algumas perspectivas sobre sua evolução mais recente, destinada a estabelecer uma conexão com o passado e situar alguns aspectos da química inorgânica no contexto dos grandes eventos históricos. Em capítulos posteriores, será fornecido um breve contexto histórico com a mesma intenção.

1.3 A história da química inorgânica

Antes mesmo que a alquimia se tornasse um objeto de estudo, muitas reações químicas já eram utilizadas e seus produtos foram aplicados à vida cotidiana. Os primeiros metais utilizados foram provavelmente o ouro e o cobre, que podem ser encontrados em estado metálico na natureza. O cobre também pode ser formado facilmente pela redução da malaquita – carbonato básico de cobre, $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ – em fornos de carvão.

Prata, estanho, antimônio e chumbo também já são conhecidos desde 3000 a.C. O ferro surgiu na Grécia clássica e em outras localidades ao redor do mar Mediterrâneo por volta de 1500 a.C. Aproximadamente na mesma época, vidros coloridos e esmaltes cerâmicos foram introduzidos, em grande parte compostos por dióxido de silício (SiO_2 , o principal componente da areia) e outros óxidos metálicos, que eram derretidos e resfriados, formando sólidos amorfos.

No início dos primeiros séculos da era cristã, os alquimistas eram ativos na China, no Egito e em outros centros da civilização antiga. Embora muitos esforços tenham sido empreendidos em tentativas de “transmutar” metais em ouro, os alquimistas também descreveram muitas outras reações e processos químicos. Destilação, sublimação, cristalização e outras técnicas foram desenvolvidas e usadas em seus estudos. Em razão das mudanças políticas e sociais da época, a alquimia se deslocou para o mundo árabe e mais tarde – entre os anos 1000 e 1500 d.C. – reapareceu na Europa. A pólvora já era usada nos fogos de artifício chineses em 1150 e a alquimia também se difundiu pela China e pela Índia na mesma época. Os alquimistas podem ser encontrados em relatos de arte, literatura e ciência até pelo menos 1600, período em que a química estava começando a tomar a forma de uma ciência. Roger Bacon (1214–1294), reconhecido como um dos primeiros grandes cientistas experimentais, também escreveu extensivamente sobre a alquimia.

Por volta do século XVII, os ácidos fortes comuns – ácido nítrico, ácido sulfúrico e ácido clorídrico – já eram conhecidos, e as descrições sistemáticas de sais comuns e de suas reações já estavam documentadas. À medida que as técnicas experimentais evoluíam, o estudo quantitativo das reações químicas e das propriedades dos gases tornava-se mais comum; pesos moleculares e atômicos eram determinados com maior precisão e colocavam-se as bases para o que mais tarde se tornaria a tabela periódica dos elementos. Por volta de 1869, os conceitos de átomos e moléculas já estavam bem estabelecidos, e foi possível para Mendeleev e Meyer proporem diferentes formas de tabelas periódicas. A **Figura 1.9** ilustra a tabela periódica original de Mendeleev.¹

A indústria química, que existe desde tempos muito antigos na forma de fábricas para a purificação de sais e para fundição e refino de metais, difundiu-se quando os métodos para o preparo de materiais relativamente puros tornaram-se comuns. Em 1896, Becquerel descobriu a radioatividade, e abriu-se outra linha de estudos. Estudos de partículas subatômicas, espectros e eletricidade levaram ao desenvolvimento da teoria atômica de Bohr em 1913, que logo foi modificada pela mecânica quântica de Schrödinger e Heisenberg em 1926 e 1927.

A química inorgânica, como um campo de estudo, foi extremamente importante durante os primeiros anos de exploração e desenvolvimento dos recursos minerais. Métodos de análise qualitativa foram desenvolvidos para ajudar a identificar os minerais e, combinados com os métodos quantitativos, para avaliar a sua pureza e valor. Conforme a Revolução Industrial progredia, a indústria química também evoluiu. No início do século XX, era comum encontrar fábricas para a produção de grandes volumes de amônia, ácido nítrico, ácido sulfúrico, hidróxido de sódio e muitos outros produtos químicos inorgânicos.

			Ti = 50	Zr = 90	? = 180
			V = 51	Nb = 94	Ta = 182
			Cr = 52	Mo = 96	W = 186
			Mn = 53	Rh = 104,4	Pt = 197,4
			Fe = 56	Ru = 104,2	Ir = 198
			Ni = Co = 59	Pd = 106,6	Os = 199
			Cu = 63,4	Ag = 108	Hg = 200
			Zn = 65,2	Cd = 112	
			? = 68	Ur = 116	Au = 197?
			? = 70	Sn = 118	
			As = 75	Sb = 122	Bi = 210?
			Se = 79,4	Te = 128?	
			Br = 80	J = 127	
			Rb = 85,4	Cs = 133	Tl = 204
			Sr = 87,6	Ba = 137	Pb = 207
			? = 45	Ce = 92	
			?Er = 56	La = 94	
			?Yt = 60	Di = 95	
			?In = 75,6	Th = 118 ?	
H = 1	Be = 9,4	Mg = 24			
	B = 11	Al = 27,4			
	C = 12	Si = 28			
	N = 14	P = 31			
	O = 16	S = 32			
	F = 19	Cl = 35,5			
Li = 7	Na = 23	K = 39			
		Ca = 40			

FIGURA 1.9 Tabela periódica de Mendeleev de 1869. Dois anos mais tarde, Mendeleev revisou sua tabela, tornando-a similar a uma tabela periódica moderna curta, com oito grupos ao todo.

¹ A tabela original foi publicada em *Zeitschrift für Chemie*, **1869**, 12, 405. Pode ser encontrado em inglês, com uma página do artigo alemão, em web.lemoyne.edu/~giunta/mendeleev.html. Ver M. Laing, *J. Chem. Educ.*, **2008**, 85, 63 para ilustrações das várias versões da tabela periódica de Mendeleev, incluindo sua versão manuscrita de 1869.

Nos primeiros anos do século XX, Werner e Jørgensen fizeram progressos consideráveis na compreensão da química de coordenação dos metais de transição e também descobriram uma série de compostos organometálicos. No entanto, a popularidade da química inorgânica como um campo de estudo diminuiu gradualmente durante a maior parte da primeira metade do século.

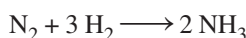
A necessidade de químicos inorgânicos para trabalharem em projetos militares durante a II Guerra Mundial revitalizou o interesse nesse campo. À medida que o trabalho era feito em muitos projetos (um deles sendo o Projeto Manhattan, no qual os cientistas desenvolveram a bomba de fissão), novas áreas de pesquisa floresceram, e novas teorias foram propostas, estimulando ainda mais o trabalho experimental. Uma grande expansão da química inorgânica começou na década de 1940, provocada pelo entusiasmo e pelas ideias geradas durante a II Guerra Mundial.

Na década de 1950, um método inicial para descrever os espectros de íons metálicos, circundados por íons carregados negativamente em cristais (**teoria do campo cristalino**),¹ foi ampliado pelo uso da teoria de orbitais moleculares² para desenvolver a **teoria do campo ligante**, para uso em compostos de coordenação, pela qual os íons metálicos são circundados por íons ou moléculas que doam pares de elétrons. Essa teoria deu uma visão mais completa das ligações encontradas nesses compostos. O campo se desenvolveu rapidamente em consequência desse quadro teórico, pela disponibilidade de novos instrumentos e pelo interesse que despertava pela química inorgânica.

Em 1955, Ziegler³ e Natta⁴ descobriram compostos organometálicos que poderiam catalisar a polimerização do etileno em temperaturas e pressões mais baixas do que as do método industrial comum naquela época. Além disso, o polietileno formado era mais suscetível de ser composto por moléculas lineares, não ramificadas e, conseqüentemente, era mais forte e mais durável. Logo foram desenvolvidos outros catalisadores e seu estudo contribuiu para a rápida expansão da química dos organometálicos, ainda hoje uma área de rápido crescimento.

O estudo dos materiais biológicos contendo átomos metálicos também progrediu rapidamente. O desenvolvimento de novos métodos experimentais permitiu um estudo mais aprofundado desses compostos, e o trabalho teórico relacionado estabeleceu as conexões com outras áreas de estudo. Tentativas de desenvolver compostos-*modelo* que tenham atividade química e biológica semelhante à dos compostos naturais também levaram ao surgimento de muitas técnicas novas de síntese. Duas das muitas moléculas biológicas que contêm metais são apresentadas na **Figura 1.10**. Embora estas moléculas tenham papéis muito diferentes, compartilham sistemas de anéis similares.

Uma área atual que estabelece uma conexão entre a química organometálica e a química bioinorgânica é a conversão de nitrogênio para amônia:



Essa reação representa um dos mais importantes processos industriais, com mais de 100 milhões de toneladas de amônia sendo produzidas anualmente no mundo inteiro, principalmente para produção de fertilizantes. No entanto, apesar dos catalisadores de óxidos metálicos introduzidos no processo de Haber-Bosch, em 1913, e melhorados desde então, esta também é uma reação que requer temperaturas entre 350 °C e 550 °C e de 150-350 atm de pressão e que ainda assim resulta em um rendimento de apenas 15% de amônia. As bactérias, no entanto, conseguem fixar nitrogênio (convertê-lo para amônia e, em seguida, para nitritos e nitratos) a 0,8 atm, em temperatura ambiente, nos nódulos das raízes das leguminosas. A enzima nitrogenase que catalisa essa reação é uma complexa proteína que contém ferro-molibdênio-enxofre. A estrutura de seus sítios ativos foi determinada por cristalografia de raios X.⁵ Uma área de intensa pesquisa inorgânica moderna consiste em projetar as reações que possam ser realizadas em escala industrial e que modelam a reação da nitrogenase, para gerar amônia sob condições mais brandas. Estima-se que cerca de 1% do consumo total de energia do mundo seja utilizado atualmente para o processo de Haber-Bosch.

A química inorgânica também tem aplicações médicas. Notável nesta área é o desenvolvimento de agentes antitumorais contendo platina, sendo o primeiro deles o isômero *cis* da cisplatina – *cis*-Pt(NH₃)₂Cl₂. Primeiramente aprovada para uso clínico há cerca de trinta anos, a cisplatina tem servido como protótipo para uma variedade de agentes anticancerígenos; por

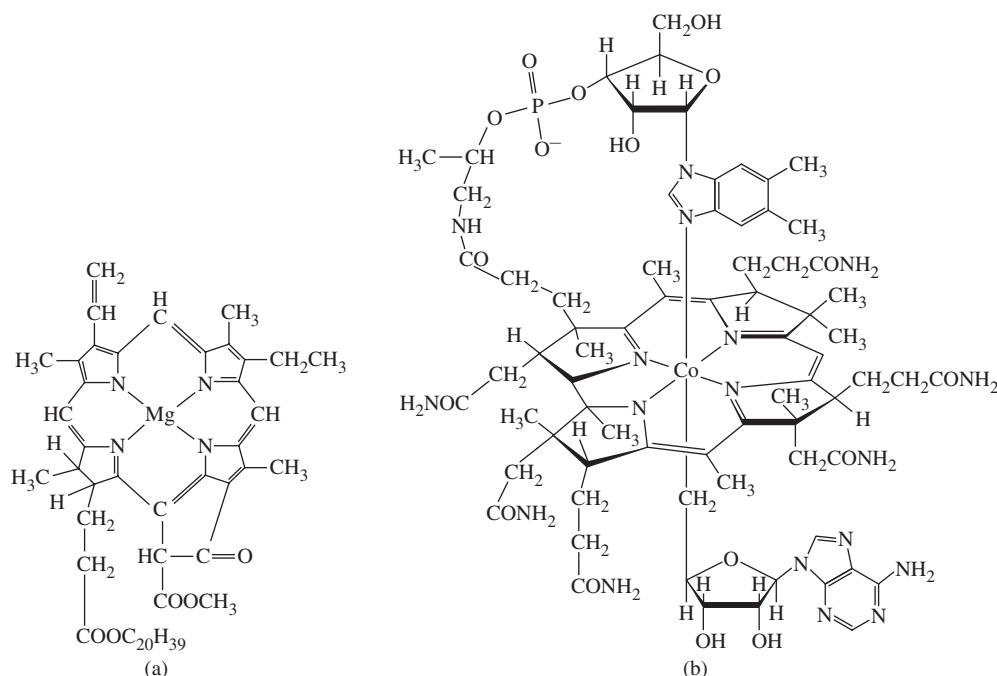


FIGURA 1.10 Moléculas biológicas contendo íons metálicos. (a) Clorofila, o agente ativo na fotossíntese. (b) Coenzima da vitamina B₁₂, um composto organometálico de ocorrência natural.

exemplo, a satraplatina, a primeira droga anticancerígena com platina para administração por via oral disponível que alcançou a fase de ensaios clínicos.^{II} Esses dois compostos estão representados na **Figura 1.11**.

1.4 Perspectiva

A primeira edição da revista *Inorganic Chemistry*^{III} foi publicada em fevereiro de 1962. A revista enfocou principalmente o problema da química de coordenação clássica, com mais da metade de seus trabalhos de pesquisa versando sobre a síntese de compostos de coordenação e suas estruturas e propriedades. Alguns dos artigos tratavam de compostos com não metais e sobre a química de organometálicos – na época, um campo relativamente novo; vários textos tratavam de termodinâmica ou espectroscopia. Todos estes temas desenvolveram-se consideravelmente nos cinquenta anos subsequentes, mas grande parte da evolução da química inorgânica ocorreu em áreas sequer imaginadas em 1962.

A publicação em 1962 da primeira edição do célebre texto de F. A. Cotton e G. Wilkinson denominado *Advanced Inorganic Chemistry*⁶ é considerada um conveniente ponto de referência para a situação da química inorgânica naquela época. Por exemplo, esse texto citava apenas as duas formas do carbono conhecidas de longa data, diamante e grafite, embora fizesse menção a “formas amorfas” atribuídas à grafite microcristalina. Mas apenas duas décadas mais tarde que a química do carbono explodiria com a célebre descoberta do C₆₀ em 1985, por Kroto, Curl, Smalley et al.,⁷ seguido por outros fulerenos e nanotubos, grafenos e outras formas de carbono (Figura 1.8) com potencial para ter grande impacto sobre a eletrônica, a ciência dos materiais, a medicina e outros domínios da ciência e tecnologia.

Como outro exemplo, no início de 1962, os elementos de hélio a radônio eram apelidados comumente de gases “inertes”, pois se acreditava que “não formariam compostos quimicamente ligados” por causa da estabilidade de sua configuração eletrônica. Mais tarde no mesmo ano, Bartlett relatou as primeiras reações químicas do xenônio com PtF₆, lançando a química sintética

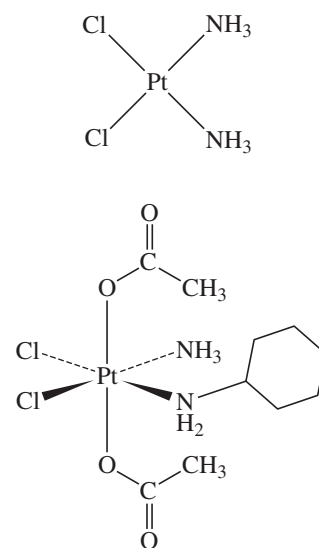


FIGURA 1.11 Cisplatina e satraplatina.

^{II} Para uma revisão sobre os modos de interação da cisplatina e drogas relacionadas, consulte P. C. A. Bruijninx, P. J. Sadler, *Curr. Opin. Chem. Bio.*, **2008**, 12, 197 e F. Arnesano, G. Natile, *Coord. Chem. Rev.*, **2009**, 253, 2070.

^{III} Os autores desse número de *Química inorgânica* eram um grupo distinto, incluindo cinco pesquisadores que receberam a Medalha Priestley, a mais alta honraria conferida pela *American Chemical Society*, e Henry Taube, que recebeu o Nobel em 1983.

dos elementos agora renomeados como gases “nobres”, especialmente o xenônio e o criptônio;⁸ e numerosos compostos destes elementos foram preparados nas décadas seguintes.

Inúmeros complexos de platina quadrada planar eram conhecidos em 1962; a química dos compostos de platina já estava em desenvolvimento há mais de um século. No entanto, não ficou conhecido até o trabalho de Rosenberg no final da década de 1960 que um desses compostos, a *cis*-Pt(NH₃)₂Cl₂ (cisplatina, Figura 1.11), tinha uma atividade anticancerígena.⁹ Os agentes anti-tumorais contendo platina e outros metais de transição tornaram-se posteriormente importantes ferramentas em tratamentos para muitos tipos de câncer.¹⁰

Aquela primeira edição da revista *Inorganic Chemistry* continha apenas 188 páginas, e a revista era publicada trimestralmente, exclusivamente em papel. Pesquisadores de somente quatro países estavam representados, mais de 90% deles dos Estados Unidos, os outros da Europa. Atualmente, a *Inorganic Chemistry* tem em média 550 páginas por edição, sendo publicada 24 vezes ao ano e torna conhecidas (eletronicamente) pesquisas realizadas amplamente em todo o mundo. O crescimento e a diversidade das pesquisas publicadas na *Inorganic Chemistry* desenvolveram-se paralelamente a uma grande variedade de outras revistas que publicam artigos sobre campos relacionados e sobre química inorgânica.

No prefácio à primeira edição da *Advanced Inorganic Chemistry*, Cotton e Wilkinson afirmaram: “Nos últimos anos, a química inorgânica tem experimentado um renascimento impressionante.” Esse renascimento não mostra sinais de esmorecimento.

Com este breve estudo do maravilhosamente complexo campo da química inorgânica, passaremos agora aos detalhes, no restante deste livro. Os tópicos incluídos fornecem uma ampla introdução ao campo. No entanto, mesmo um exame superficial de uma biblioteca de química ou das muitas revistas científicas sobre química inorgânica revela alguns aspectos importantes da química inorgânica que devem ser omitidos em um livro de extensão moderada. As referências citadas neste texto apontam para recursos a um estudo mais aprofundado, incluindo fontes históricas, textos e obras de referência que fornecem material adicional bastante útil.

Referências

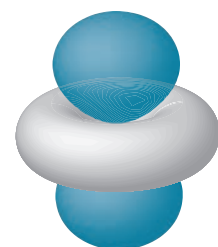
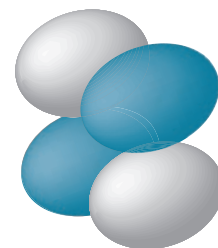
1. H. A. Bethe, *Ann. Physik*, **1929**, 3, 133.
2. J. S. Griffith, L. E. Orgel, *Q. Rev. Chem. Soc.*, **1957**, XI, 381.
3. K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.*, **1955**, 67, 541.
4. G. Natta, *J. Polym. Sci.*, **1955**, 16, 143.
5. M. K. Chan, J. Kin, D. C. Rees, *Science*, **1993**, 260, 792.
6. F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, Interscience, John Wiley & Sons, 1962.
7. H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature (London)*, **1985**, 318, 162.
8. N. Bartlett, D. H. Lohmann, *Proc. Chem. Soc.*, **1962**, 115; N. Bartlett, *Proc. Chem. Soc.*, **1962**, 218.
9. B. Rosenberg, L. VanCamp, J. E. Trosko, V. H. Mansour, *Nature*, **1969**, 222, 385.
10. C. G. Hartinger, N. Metzler-Nolte, P. J. Dyson, *Organometallics*, **2012**, 31, 5677 and P. C. A. Bruijninx, P. J. Sadler, *Adv. Inorg. Chem.*, **2009**, 61, 1; G. N. Kaluderović, R. Paschke, *Curr. Med. Chem.*, **2011**, 18, 4738.

Referências gerais

Para aqueles interessados no histórico de desenvolvimento da química inorgânica focado nos compostos de coordenação de metais durante o período de 1798–1935, cópias de artigos de pesquisa decisivos, incluindo traduções, são apresentados na compilação de três volumes *Classics in Coordination Chemistry*, de G. B. Kauffman, ed., Dover Publications, N.Y. 1968, 1976, 1978. Entre os muitos trabalhos de referência gerais disponíveis, três dos mais aplicáveis e completos são N. N. Greenwood e A. Earnshaw's *Chemistry of*

the Elements, 2nd ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, 1997; F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo e M. Bochman's *Advanced Inorganic Chemistry*, 6th ed., John Wiley & Sons, New York, 1999; e A. F. Wells's *Structural Inorganic Chemistry*, 5th ed., Oxford University Press, New York, 1984. Um estudo interessante das reações inorgânicas sob uma perspectiva diferente pode ser encontrado em G. Wulfsberg's *Principles of Descriptive Inorganic Chemistry*, Brooks/Cole, Belmont, CA, 1987.

Estrutura atômica



Compreender a estrutura do átomo tem sido um desafio fundamental ao longo dos séculos. É possível obter uma compreensão prática da estrutura atômica e molecular utilizando apenas uma quantidade moderada de conhecimentos matemáticos, em vez da sofisticação matemática da mecânica quântica. Este capítulo apresenta os fundamentos necessários para explicar a estrutura atômica em termos qualitativos e semiquantitativos.

2.1 Desenvolvimento histórico da teoria atômica

Embora os filósofos gregos Demócrito (460–370 a.C.) e Epicuro (341–270 a.C.) tenham apresentado visões da natureza que incluíam átomos, muitos séculos se passaram antes que estudos experimentais pudessem estabelecer as relações quantitativas necessárias para fundamentar uma teoria atômica coerente. Em 1808, John Dalton publicou *A New System of Chemical Philosophy*,¹ onde propôs que:

... as partículas finais de todos os corpos homogêneos são perfeitamente iguais em peso, valor etc. Em outras palavras, cada partícula de água é como cada outra partícula de água; cada partícula de hidrogênio é como todas as outras partículas de hidrogênio etc.²

e que átomos se combinam em relações numéricas simples para formar compostos. A terminologia que ele usou foi modificada desde então, mas ele apresentou claramente os conceitos de átomos e moléculas e fez observações quantitativas das massas e volumes das substâncias, como se combinavam para formar novas substâncias. Por exemplo, ao descrever a reação entre os gases hidrogênio e oxigênio para formar a água, Dalton disse que:

Quando duas medidas de gás hidrogênio e uma de gás oxigênio são misturadas e recebem uma faísca elétrica, o todo é convertido em vapor, e, se a pressão for grande, esse vapor torna-se água. É então mais provável que haja o mesmo número de partículas em duas medidas de hidrogênio como em uma de oxigênio.³

Como Dalton não tinha conhecimento da natureza diatômica das moléculas de H_2 e O_2 , que assumia que fossem monoatômicas H e O, ele não encontrou a fórmula correta da água, e portanto sua suposição sobre o número relativo de partículas em “medidas” de gases é incompatível com o conceito moderno de moles e a equação química $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$.

Poucos anos mais tarde, Avogadro usou dados de Gay-Lussac para argumentar que volumes iguais de gases em temperatura e pressão iguais contêm o mesmo número de moléculas, mas as incertezas sobre a natureza dos vapores de enxofre, fósforo, arsênio e mercúrio atrasou a aceitação dessa ideia. Uma confusão generalizada sobre as massas atômicas e fórmulas moleculares contribuiu para o atraso; em 1861, Kekulé apresentou dezenove possíveis diferentes fórmulas para o ácido acético!⁴ Na década de 1850, Cannizzaro reviveu o argumento de Avogadro e afirmou que todos deveriam usar o mesmo conjunto de pesos atômicos, em vez de muitos conjuntos diferentes, que estavam sendo usados. Em uma reunião em Karlsruhe, em 1860, Cannizzaro

distribuiu um panfleto descrevendo a sua opinião.⁵ Sua proposta por fim foi aceita e levou ao desenvolvimento de um conjunto consistente de pesos atômicos e fórmulas. Em 1869, Mendeleev⁶ e Meyer⁷ fizeram propostas independentes de tabelas periódicas quase como aquelas usadas atualmente, e a partir daquele momento o desenvolvimento da teoria atômica progrediu rapidamente.

2.1.1 A tabela periódica

A ideia de organizar os elementos químicos em uma tabela periódica tinha sido considerada por muitos químicos, mas em alguns casos os dados para apoiar a ideia eram insuficientes e, em outros, os esquemas de classificação eram incompletos. Mendeleev e Meyer organizaram os elementos em ordem de peso atômico e, em seguida, identificaram grupos de elementos com propriedades semelhantes. Organizando esses grupos em linhas e colunas e considerando as semelhanças no comportamento químico, bem como o peso atômico, Mendeleev detectou lacunas na tabela e foi capaz de prever as propriedades de vários elementos – gálio, escândio, germânio e polônio – que ainda não tinham sequer sido descobertos. Quando suas previsões se mostraram precisas, o conceito de uma tabela periódica foi rapidamente aceito (ver [Figura 1.11](#)). A descoberta de elementos adicionais que não eram conhecidos no tempo de Mendeleev e a síntese de elementos pesados levaram à tabela periódica moderna, mostrada na capa interna deste livro.

Na tabela periódica moderna, uma linha horizontal de elementos químicos é chamada de **período**, e uma coluna vertical é um **grupo**. As denominações tradicionais dos grupos nos Estados Unidos são diferentes daquelas usadas na Europa. A União Internacional de Química Pura e Aplicada (*International Union of Pure and Applied Chemistry* – IUPAC) recomendou que os grupos fossem numerados de 1 a 18. Neste texto, vamos usar principalmente os números de grupo IUPAC. Algumas seções da tabela periódica têm nomes tradicionais, como mostrado na **Figura 2.1**.

FIGURA 2.1 Esquemas de numeração e nomes por partes da tabela periódica.

[illegible]

2.1.2 Descoberta das partículas subatômicas e o átomo de Bohr

Durante os anos 1950, após as tabelas periódicas de Mendeleev e Meyer serem propostas, avanços experimentais ocorreram rapidamente. Algumas dessas descobertas estão relacionadas na **Tabela 2.1**.

Descobertas paralelas nos espectros atômicos mostraram que cada elemento emite luz de energias específicas quando excitado por uma descarga elétrica ou pelo calor. Em 1885, Balmer mostrou que as energias da luz visível emitidas pelo átomo de hidrogênio são dadas pela equação

$$E = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n_h^2} \right)$$

Onde

$$n_h = \text{inteiro, com } n_h > 2$$

$$R_H = \text{constante de Rydberg para o hidrogênio}$$

$$= 1,097 \times 10^7 \text{ m}^{-1} = 2,179 \times 10^{-18} \text{ J} = 13,61 \text{ eV}$$

E a energia da luz emitida está relacionada com o comprimento de onda, frequência e número de ondas da luz, como determinado pela equação

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\bar{\nu}$$

Onde¹

$$h = \text{constante de Planck} = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}$$

$$\nu = \text{frequência da luz, em s}^{-1}$$

$$c = \text{velocidade da luz} = 2,998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$$

$$\lambda = \text{comprimento de onda da luz, frequentemente em nm}$$

$$\bar{\nu} = \text{número de ondas da luz, geralmente em cm}^{-1}$$

Além da emissão de luz visível, conforme descrito pela equação de Balmer, emissões infravermelhas e ultravioletas também foram descobertas no espectro do átomo de hidrogênio. As energias destas emissões podem ser descritas, substituindo-se 2^2 por inteiros n_i^2 na equação original de Balmer, com a condição de que $n_i < n_h$ (l para nível mais baixo, h para nível superior). Essas quantidades, n , são chamadas de **números quânticos**. (Estes são os **números quânticos principais**, os outros números quânticos são discutidos na **Seção 2.2.2**.) A origem dessa energia era desconhecida até surgir a teoria quântica do átomo de Niels Bohr,⁸ publicada primeiramente em 1913 e refinada ao longo da década seguinte. Esta teoria supõe que, nos átomos, os elétrons com carga negativa se movem em órbita circular estável em torno do núcleo carregado positiva-

TABELA 2.1 Descobertas na estrutura atômica

1896	A. H. Becquerel	Descobriu a radioatividade do urânio
1897	J. J. Thomson	Demonstrou que os elétrons têm uma carga negativa, com carga/massa = $1,76 \times 10^{11} \text{ C/kg}$
1909	R.A. Millikan	Mediu a carga eletrônica com $1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$; portanto, a massa do elétron = $9,11 \times 10^{-31} \text{ kg}$
1911	E. Rutherford	Estabeleceu o modelo nuclear do átomo: um núcleo muito pequeno, pesado, circundado principalmente por espaços vazios
1913	H. G. J. Moseley	Determinou as cargas nucleares pela emissão de raios X, estabelecendo que os números atômicos são mais fundamentais do que a massa atômica

¹ Valores mais precisos para as constantes e os fatores de conversão de energia são encontrados na parte final deste livro.

mente, sem absorção ou emissão de energia. No entanto, os elétrons podem absorver luz de certas energias específicas ficando excitados e dirigindo-se para órbitas de maior energia; eles também podem emitir luz com energias específicas e cair para órbitas de energia menor. A energia da luz emitida ou absorvida pode ser determinada, de acordo com o modelo de Bohr do átomo de hidrogênio, a partir da equação

$$E = R \left(\frac{1}{n_l^2} - \frac{1}{n_h^2} \right)$$

Onde

$$R = \frac{2\pi^2\mu Z^2 e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 h^2}$$

μ = massa reduzida da combinação de elétrons/núcleo:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_{\text{núcleo}}}$$

m_e = massa do elétron

$m_{\text{núcleo}}$ = massa do núcleo

Z = carga do núcleo

e = carga eletrônica

h = constante de Planck

n_h = número quântico que descreve o estado de energia mais alto

n_l = número quântico que descreve o estado de energia mais baixo

$4\pi\epsilon_0$ = permissividade do vácuo

Essa equação mostra que a constante de Rydberg depende da massa do núcleo e de várias constantes fundamentais. Se o átomo for de hidrogênio, o subscrito H geralmente é anexado à constante de Rydberg (R_H).

Exemplos de transições observadas para o átomo de hidrogênio e os níveis de energia responsáveis são mostrados na [Figura 2.2](#). À medida que os elétrons caem de nível n_h para n_l , energia é liberada sob a forma de radiação eletromagnética. Por outro lado, se uma quantidade de radiação da energia for absorvida por um átomo, os elétrons migrarão de nível n_l para nível n_h . O conteúdo de energia n , sendo inversamente proporcional ao quadrado, resulta em níveis de energia que estão bem distantes em termos de conteúdo de energia em n pequeno e tornam-se muito mais próximos em n maior. No limite superior, à medida que n se aproxima de infinito, a energia se aproxima de um limite de zero. Elétrons individuais podem ter mais energia, mas, acima desse ponto, não fazem mais parte do átomo; um número quântico infinito significa que o núcleo e os elétrons são entidades distintas.

EXERCÍCIO 2.1

Determinar a energia da transição de $n_h = 3$ para $n_l = 2$ para o átomo de hidrogênio, em joules e em cm^{-1} (uma unidade comum em espectroscopia, muitas vezes usada como uma unidade de energia, uma vez que $\bar{\nu}$ é proporcional a E). Essa transição resulta em uma linha vermelha do espectro de emissão visível do hidrogênio. (As soluções dos exercícios são apresentadas no Apêndice A.)

Quando aplicada ao átomo de hidrogênio, a teoria de Bohr funcionava bem; no entanto, a teoria falhava quando átomos com dois ou mais elétrons eram considerados. Modificações como órbitas elípticas em vez de circulares foram introduzidas sem sucesso nas tentativas de ajustar os dados à teoria de Bohr.⁹ A ciência experimental da espectroscopia atômica em desenvolvimento na época forneceu muitos dados para testar a teoria de Bohr e suas modificações. Apesar dos esforços para “corrigir” a teoria de Bohr, ela acabou por mostrar-se insatisfatória; os níveis de

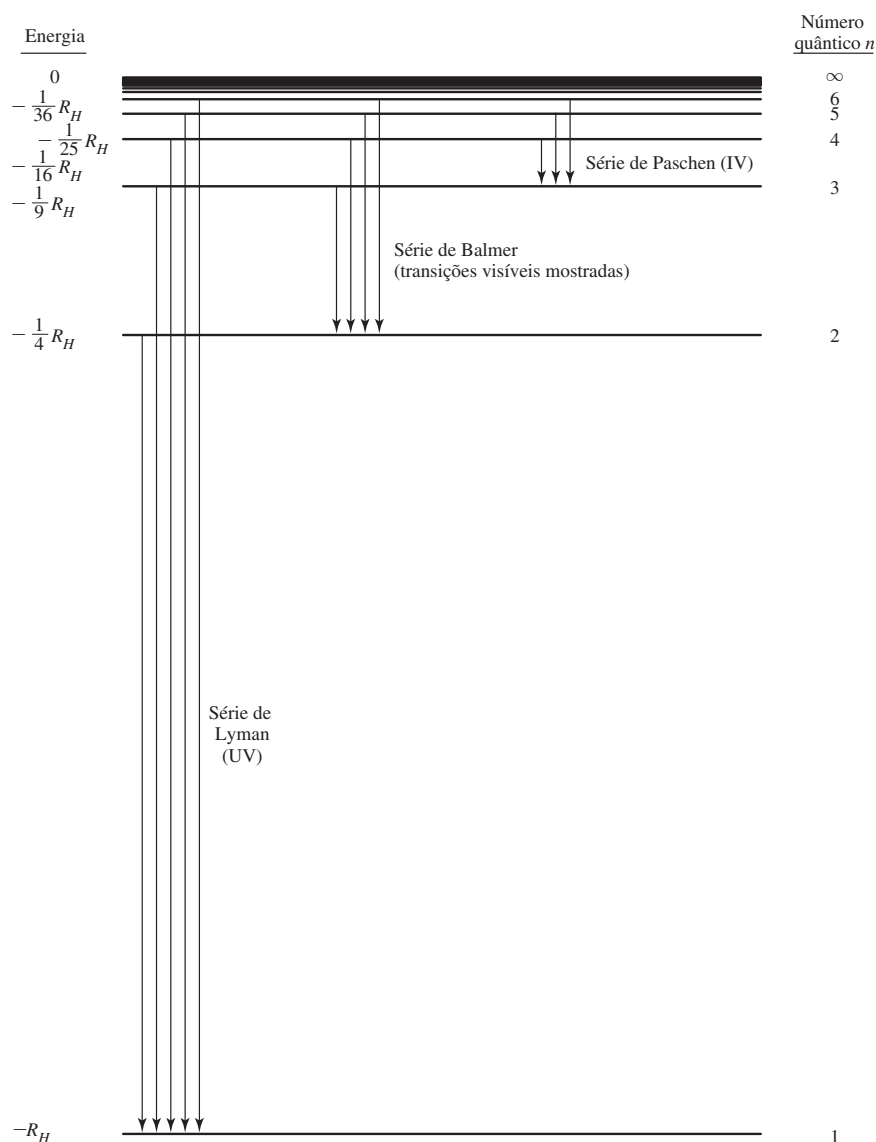


FIGURA 2.2 Níveis de energia do átomo de hidrogênio.

energia previstos pela equação de Bohr, apresentados e mostrados na Figura 2.2, são válidos apenas para o átomo de hidrogênio e para outras situações com apenas um elétron,^{II} como He^+ , Li^{2+} , Be^{3+} . Uma característica fundamental do elétron – sua natureza de onda – precisava ser considerada.

A equação de de Broglie, proposta na década de 1920,¹⁰ foi responsável pela natureza de onda do elétron. De acordo com de Broglie, todas as partículas móveis têm propriedades de onda, descritas pela equação

$$\lambda = \frac{h}{mu}$$

λ = comprimento da onda da partícula

h = constante de Planck

m = massa da partícula

u = velocidade da partícula

^{II} A multiplicação de R_H por Z^2 , o quadrado da carga nuclear, e o ajuste da massa reduzida, conforme o caso, fornece uma equação que descreve essas situações mais exóticas de um elétron.

Partículas com massa suficiente para serem visíveis têm comprimentos de onda muito curtos, pequenos demais para serem medidos. Os elétrons, por outro lado, têm propriedades de onda observáveis, por causa de sua massa muito pequena.

Os elétrons movendo-se em círculos ao redor do núcleo, como na teoria de Bohr, podem ser considerados ondas estacionárias, as quais podem ser descritas pela equação de de Broglie. No entanto, não acreditamos mais que seja possível descrever o movimento de um elétron em um átomo com tanta precisão. Esta é uma consequência de outro princípio fundamental da física moderna, **princípio da incerteza de Heisenberg**,¹¹ que afirma que existe uma relação entre as incertezas inerentes na localização e no momento de um elétron. O componente x dessa incerteza é descrito como

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{h}{4\pi}$$

Δx = incerteza na posição de um elétron

Δp_x = incerteza do momento do elétron

A energia das linhas espectrais pode ser medida com alta precisão (por exemplo, dados espectrais recentes de emissão de átomos de hidrogênio na coroa solar indicam uma diferença entre $n_h = 2$ e $n_l = 1$ de $82258,9543992821(23) \text{ cm}^{-1}$)!¹² Isso permite a determinação precisa da energia dos elétrons nos átomos. Tal precisão na energia também implica uma precisão no momento (Δp_x é pequeno). Portanto, de acordo com Heisenberg, há uma grande incerteza sobre a localização do elétron (Δx é grande). Isso significa que não podemos tratar os elétrons como partículas simples com seu movimento descrito com precisão, mas em vez disso temos de considerar as propriedades de onda dos elétrons, caracterizadas por um grau de incerteza em sua localização. Em outras palavras, em vez de ser capaz de descrever as **órbitas** precisas dos elétrons, como na teoria de Bohr, podemos apenas descrever **orbitais**, que são regiões que definem a localização provável dos elétrons. A **probabilidade** de se encontrar um elétron em um ponto específico no espaço, também chamado de **densidade de elétrons**, pode ser calculada – pelo menos em princípio.

2.2 A equação de Schrödinger

Em 1926 e 1927, Schrödinger¹³ e Heisenberg¹¹ publicaram artigos sobre mecânica ondulatória, descrições das propriedades de onda de elétrons em átomos, que usavam técnicas matemáticas muito diferentes. Apesar das diferentes abordagens, logo ficou demonstrado que suas teorias eram equivalentes. As equações diferenciais de Schrödinger são mais comumente usadas para introduzir a teoria, e adotaremos essa prática.

A equação de Schrödinger descreve as propriedades de onda de um elétron em termos de sua posição, massa, energia total e energia potencial. A equação baseia-se na **função de onda**, Ψ , que descreve uma onda de elétrons no espaço; em outras palavras, descreve um orbital atômico. Na sua notação mais simples, a equação é

$$H\Psi = E\Psi$$

Onde

H = operador hamiltoniano

E = energia do elétron

Ψ = função de onda

O **operador hamiltoniano**, chamado frequentemente de hamiltoniano, apenas, inclui derivados que **atuam** sobre a função de onda.¹¹ Quando o hamiltoniano é calculado, o resultado é uma constante (a energia) vezes Ψ . A operação pode ser realizada em qualquer função de onda descrevendo um orbital atômico. Orbitais diferentes têm diferentes funções de onda e valores diferentes

¹¹ Um *operador* é uma instrução ou um conjunto de instruções que informam o que fazer com a função que o segue. Pode ser uma instrução simples como "multiplicar a função a seguir por 6", ou pode ser muito mais complicado do que o operador hamiltoniano. O operador hamiltoniano é por vezes escrito $\hat{H}$, com o símbolo ^ (chapéu) designando um operador.

de E . Essa é outra maneira de descrever a quantificação em que cada orbital, caracterizado por sua própria função Ψ , tem uma energia característica.

Na fórmula utilizada para o cálculo dos níveis de energia, o operador hamiltoniano para sistemas de um elétron é

$$H = \frac{-\hbar^2}{8\pi^2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}$$

Esta parte do operador descreve a *energia cinética* do elétron, sua energia de movimento.

Esta parte do operador descreve a *energia potencial* do elétron, o resultado da atração eletrostática entre os elétrons e o núcleo. Ela é comumente designada como V .

Onde h = constante de Planck

m = massa do elétron

e = carga do elétron

$\sqrt{x^2 + y^2 + z^2} = r$ = distância do núcleo

Z = carga do núcleo

$4\pi\epsilon_0$ = permissividade do vácuo

Este operador pode ser aplicado a uma função de onda Ψ

$$\left[\frac{-\hbar^2}{8\pi^2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V(x, y, z) \right] \Psi(x, y, z) = E \Psi(x, y, z)$$

Onde

$$V = \frac{-Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} = \frac{-Ze^2}{4\pi\epsilon_0 \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}$$

A energia potencial V é o resultado da atração eletrostática entre os elétrons e o núcleo. As forças de atração, como as forças exercidas entre um núcleo positivo e um elétron negativo, são definidas por convenção como tendo uma energia potencial negativa. Um elétron próximo ao núcleo (r pequeno) é fortemente atraído para o núcleo e tem uma grande energia potencial negativa. Elétrons mais distantes do núcleo têm energias potenciais pequenas e negativas. Para um elétron em uma distância infinita do núcleo ($r = \infty$), a atração entre o núcleo e o elétron é zero, e a energia potencial é zero. O diagrama de nível de energia do átomo de hidrogênio na Figura 2.2 ilustra esses conceitos.

Porque n varia de 1 até ∞ , e cada orbital atômico é descrito por um Ψ único, não há limite para o número de soluções da equação de Schrödinger para um átomo. *Cada Ψ descreve as propriedades de onda de um determinado elétron em um orbital específico.* A probabilidade de encontrar um elétron em um determinado ponto no espaço é proporcional à função Ψ^2 . Algumas condições são necessárias para uma solução fisicamente realista para Ψ :

1. A função de onda Ψ deve ser de valor único. Não pode haver duas probabilidades para um elétron em qualquer posição no espaço.
2. A função de onda Ψ e seus primeiros derivados devem ser contínuos. A probabilidade deve ser definida em todas as posições no espaço e não pode mudar abruptamente de um ponto para outro.
3. A função de onda Ψ deve aproximar-se de zero conforme r se aproxima de infinito. Para grandes distâncias do núcleo, a probabilidade deve ficar cada vez menor (o átomo deve ser finito).

4. A integral $\int_{\text{espaço todo}} \Psi_A \Psi_A^* d\tau = 1$

5. A integral $\int_{\text{espaço todo}} \Psi_A \Psi_B^* d\tau = 0$

A probabilidade total de um elétron estar em *algum lugar* no espaço = 1. Isso é denominado **normalização** da função de onda.^{IV}

Ψ_A e Ψ_B são funções de onda para elétrons em diferentes orbitais dentro de um mesmo átomo. Todos os orbitais em um átomo devem ser ortogonais entre si. Em alguns casos, isso significa que os eixos dos orbitais devem ser perpendiculares, assim como os orbitais p_x , p_y e p_z .

2.2.1 A partícula em uma caixa

Um exemplo simples da equação de onda, a partícula em uma caixa unidimensional, demonstra como estas condições são usadas. Forneceremos um esboço do método; os detalhes estão disponíveis em outras fontes.^V A “caixa” é demonstrada na **Figura 2.3**. A energia potencial $V(x)$ dentro da caixa, entre $x = 0$ e $x = a$, é definida como sendo zero. Fora da caixa, a energia potencial é infinita. Isso significa que a partícula fica completamente presa na caixa e ela precisaria de uma quantidade infinita de energia para sair da caixa. No entanto, não há forças agindo sobre ela dentro da caixa.

A equação de onda para locais dentro da caixa é

$$\frac{-\hbar^2}{8\pi^2m} \left(\frac{\partial^2 \Psi(x)}{\partial x^2} \right) = E \Psi(x), \text{ porque } V(x) = 0$$

Funções *seno* e *cosseno* têm as propriedades que associamos às ondas – amplitude e um comprimento de onda bem definido – e, portanto, podemos propor que as características da onda de nossa partícula sejam descritas por uma combinação de funções seno e cosseno. Uma solução geral para descrever as ondas possíveis na caixa seria

$$\Psi = A \sin rx + B \cos sx$$

onde A , B , r e s são constantes. A substituição na equação de onda fornece a solução para r e s (ver Problema 8(a) no final do capítulo):

$$r = s = \sqrt{2mE} \frac{2\pi}{h}$$

Como Ψ deve ser contínuo e deve ser igual a zero em $x < 0$ e $x > a$ (porque a partícula está confinada à caixa), Ψ deve tender a zero em $x = 0$ e $x = a$. Como $\cos sx = 1$ para $x = 0$, Ψ pode ser igual a zero na solução geral acima somente se $B = 0$. Isso reduz a expressão de Ψ para

$$\Psi = A \sin rx$$

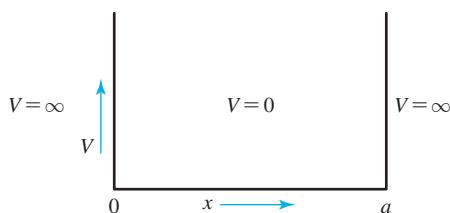


FIGURA 2.3 Energia potencial para a partícula em uma caixa.

^{IV} Porque as funções de onda podem ter valores imaginários (contendo $\sqrt{-1}$), Ψ^* (onde Ψ^* designa o conjugado complexo de Ψ) é usado para fazer a real integral. Em muitos casos, as funções de onda elas mesmas são reais, e a integral

se torna $\int_{\text{espaço todo}} \Psi_A^2 d\tau$.

^V G. M. Barrow, *Physical Chemistry*, 6th ed., McGraw-Hill, New York, 1996, pp. 65, 430, denomina isso problema das “partículas em uma linha”. Outros textos de físico-química também incluem soluções para esse problema.

Em $x = a$, Ψ também deve ser igual a zero. Portanto, o *seno* de $ra = 0$, que só é possível se ra for um múltiplo integral de π :

$$ra = \pm n\pi \quad \text{ou} \quad r = \frac{\pm n\pi}{a}$$

Onde $n =$ qualquer número inteiro $\neq 0$.^{VI} Porque valores positivos e negativos produzem os mesmos resultados, substituindo o valor positivo por r na solução para r teremos

$$r = \frac{n\pi}{a} = \sqrt{2mE} \frac{2\pi}{h}$$

Essa expressão pode ser resolvida para E :

$$E = \frac{n^2 h^2}{8ma^2}$$

Esses são os níveis de energia previstos pelo modelo de partícula em uma caixa para qualquer partícula em uma caixa unidimensional de comprimento a . Os níveis de energia são quantificados de acordo com os **números quânticos** $n = 1, 2, 3, \dots$

Substituindo $r = n\pi/a$ na função de onda temos

$$\Psi = A \sin \frac{n\pi x}{a}$$

E aplicando a exigência de normalização $\int \Psi \Psi^* d\tau = 1$ temos

$$A = \sqrt{\frac{2}{a}}$$

A solução total é então

$$\Psi = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi x}{a}$$

As funções de onda resultantes e seus quadrados para os três primeiros estados – o estado fundamental ($n = 1$) e os primeiros dois estados excitados ($n = 2$ e $n = 3$) – são apresentados na **Figura 2.4**.

As funções de onda quadradas são as densidades de probabilidade; mostram uma diferença entre o comportamento da mecânica clássica e o comportamento quântico de um elétron em uma caixa desse tipo. A mecânica clássica prevê que o elétron tenha igual probabilidade de estar em qualquer ponto na caixa. A natureza ondulatória do elétron confere a ele probabilidades variadas em diferentes locais na caixa. Quanto maior for o quadrado da amplitude de onda do elétron, maior será a probabilidade do elétron estar localizado na coordenada especificada, quando na energia quantificada definida pela Ψ .

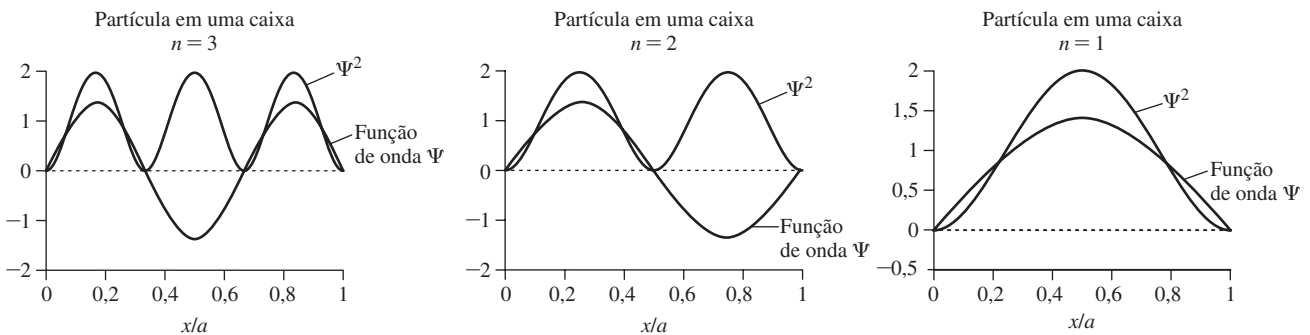


FIGURA 2.4 Funções de onda e seus quadrados para a partícula em uma caixa com $n = 1, 2$ e 3 .

^{VI} Se $n = 0$, então $r = 0$ e $\Psi = 0$ em todos os pontos. A probabilidade de encontrar a partícula é $\int \Psi \Psi^* dx = 0$; se a partícula for um elétron, então não haverá nenhum elétron.

2.2.2 Números quânticos e funções de onda atômicas

O exemplo da partícula na caixa mostra como uma função de onda atua em uma dimensão. Matematicamente, os orbitais atômicos são soluções discretas das equações tridimensionais de Schrödinger. Os mesmos métodos utilizados para a caixa unidimensional podem ser expandidos para átomos, tridimensionalmente. Essas equações orbitais incluem três números quânticos n , l e m_l . Um quarto número quântico, m_s , resultado de correções relativísticas para a equação de Schrödinger, conclui a descrição, representando o momento magnético do elétron. Os números quânticos são resumidos na **Tabela 2.2**. As **Tabelas 2.3** e **2.4** descrevem as funções de onda.

O número quântico n é responsável principalmente por determinar a energia global de um orbital atômico; os outros números quânticos têm menores efeitos sobre a energia. O número quântico l determina o momento angular e a forma de um orbital. O número quântico m_l determina a orientação do vetor momento angular em um campo magnético ou a posição do orbital no espaço, como mostrado na Tabela 2.3. O número quântico m_s determina a orientação do momento magnético do elétron em um campo magnético, sob a direção do campo ($+\frac{1}{2}$) ou oposto a ele ($-\frac{1}{2}$). Quando nenhum campo está presente, todos os valores de m_l , associados a um determinado n – todos os três orbitais p ou todos os cinco orbitais d – têm a mesma energia e ambos os valores de m_s têm a mesma energia. Juntos, os números quânticos n , l e m_l definem um orbital atômico.

O número quântico m_s descreve o *spin* do elétron no orbital. Este quarto número quântico é compatível com uma famosa observação experimental. Quando um feixe de átomos de metais alcalinos (cada um com um único elétron de valência) passa através de um campo magnético, o feixe se divide em duas partes; metade dos átomos é atraída por um polo magnético, e a outra metade é atraída pelo polo oposto. Como na física clássica, partículas carregadas em movimento geram momentos magnéticos, é comum atribuir o momento magnético de um elétron à sua rotação – como se um elétron fosse uma pequena barra magnética – com a orientação do campo magnético do vetor sendo uma função da direção de rotação (sentido anti-horário *versus* sentido horário). No entanto, o *spin* de um elétron é uma propriedade mecânica puramente quântica. A aplicação da mecânica clássica para um elétron é imprecisa.

Uma característica que deve ser mencionada é o aparecimento de i ($=\sqrt{-1}$) nas equações de onda dos orbitais p e d na Tabela 2.3. Como é muito mais conveniente trabalhar com funções reais do que com funções complexas, geralmente aproveitamos outra propriedade da equação

TABELA 2.2 Números quânticos e suas propriedades

Símbolo	Nome	Valores	Papel			
n	Principal	1, 2, 3, ...	Determina a maior parte da energia			
l	Momento angular ^{VII}	0, 1, 2, ... , $n - 1$	Descreve a dependência angular e contribui para a energia			
m_l	Magnético	0, ± 1 , ± 2 , ... , $\pm l$	Descreve a orientação espacial (momento angular na direção z)			
m_s	Spin	$\pm 1/2$	Descreve a orientação de rotação do elétron (momento magnético) no espaço			
Orbitais com valores diferentes de l são conhecidos pelos seguintes rótulos, derivados de primeiros termos para diferentes famílias de linhas espectroscópicas:						
l	0	1	2	3	4	5, ...
Rótulo	s	p	d	f	g	continuando em ordem alfabética

^{VII} Também chamado de número quântico azimutal.

TABELA 2.3 Funções de onda do átomo de hidrogênio: funções angulares

Fatores angulares				Funções de onda reais				
Relacionados ao momento angular				Funções de θ	Em coordenadas polares	Em coordenadas cartesianas	Formas	Rótulo
l	m_l	Φ	Θ		$\Theta\Phi(\theta, \phi)$	$\Theta\Phi(x, y, z)$		
0(s)	0	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$		$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$		s
1(p)	0	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	$\frac{\sqrt{6}}{2} \cos \theta$		$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}} \cos \theta$	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}} \frac{z}{r}$		p_z
	+1	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i\phi}$	$\frac{\sqrt{3}}{2} \sin \theta$		$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}} \sin \theta \cos \phi$	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}} \frac{x}{r}$		p_x
	-1	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-i\phi}$	$\frac{\sqrt{3}}{2} \sin \theta$		$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}} \sin \theta \sin \phi$	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}} \frac{y}{r}$		p_y
2(d)	0	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{5}{2}} (3 \cos^2 \theta - 1)$		$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{5}{\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{5}{\pi}} \frac{(2z^2 - x^2 - y^2)}{r^2}$		d_{z^2}
	+1	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i\phi}$	$\frac{\sqrt{15}}{2} \cos \theta \sin \theta$		$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{\pi}} \cos \theta \sin \theta \cos \phi$	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{\pi}} \frac{xz}{r^2}$		d_{xz}
	-1	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-i\phi}$	$\frac{\sqrt{15}}{2} \cos \theta \sin \theta$		$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{\pi}} \cos \theta \sin \theta \sin \phi$	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{\pi}} \frac{yz}{r^2}$		d_{yz}
	+2	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{2i\phi}$	$\frac{\sqrt{15}}{4} \sin^2 \theta$		$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{15}{\pi}} \sin^2 \theta \cos 2\phi$	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{15}{\pi}} \frac{(x^2 - y^2)}{r^2}$		$d_{x^2-y^2}$
	-2	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-2i\phi}$	$\frac{\sqrt{15}}{4} \sin^2 \theta$		$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{15}{\pi}} \sin^2 \theta \sin 2\phi$	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{15}{\pi}} \frac{xy}{r^2}$		d_{xy}

Fonte: Hydrogen Atom Wave Functions: Angular Functions, *Physical Chemistry*, 5th ed., Gordon Barrow (c) 1988. McGraw-Hill Companies, Inc.

NOTA: As relações $(e^{i\phi} - e^{-i\phi})/(2i) = \sin \phi$ e $(e^{i\phi} + e^{-i\phi})/2 = \cos \phi$ podem ser usadas para converter as funções exponenciais imaginárias em funções trigonométricas reais, combinando os dois orbitais com $m_l = \pm 1$ para obter dois orbitais com $\sin \phi$ e $\cos \phi$. De forma semelhante, os orbitais com $m_l = \pm 2$ resultam em funções reais com $\cos^2 \phi$ e $\sin^2 \phi$. Essas funções então foram convertidas para a forma cartesiana usando as funções $x = r \sin \theta \cos \phi$, $y = r \sin \theta \sin \phi$ e $z = r \cos \theta$.

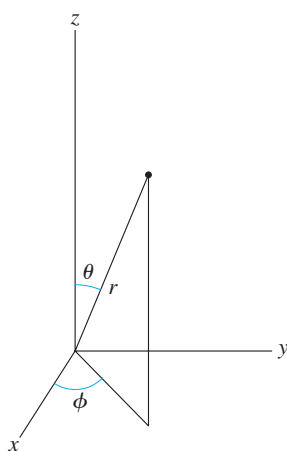
de onda. Para equações diferenciais deste tipo, qualquer combinação linear das soluções para a equação – somas ou diferenças de funções, com cada uma multiplicada por algum coeficiente – é também uma solução para a equação. As combinações geralmente escolhidas para os orbitais p são a soma e a diferença dos orbitais p tendo $m_l = +1$ e -1 , normalizado, multiplicando-se as constantes $\frac{1}{\sqrt{2}}$ e $\frac{i}{\sqrt{2}}$, respectivamente:

$$\Psi_{2p_x} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{+1} + \Psi_{-1}) = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}[R(r)] \sin \theta \cos \phi$$

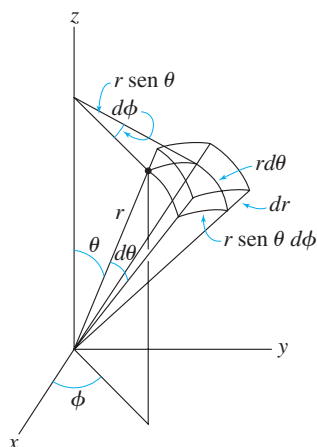
$$\Psi_{2p_y} = \frac{i}{\sqrt{2}}(\Psi_{+1} - \Psi_{-1}) = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}[R(r)] \sin \theta \sin \phi$$

TABELA 2.4 Funções de onda do átomo de hidrogênio: funções radiais

Funções radiais $R(r)$, como $\sigma = Zr/a_0$			
Orbital	n	l	$R(r)$
1s	1	0	$R_{1s} = 2 \left[\frac{Z}{a_0} \right]^{3/2} e^{-\sigma}$
2s	2	0	$R_{2s} = 2 \left[\frac{Z}{2a_0} \right]^{3/2} (2 - \sigma) e^{-\sigma/2}$
2p		1	$R_{2p} = \frac{1}{\sqrt{3}} \left[\frac{Z}{2a_0} \right]^{3/2} \sigma e^{-\sigma/2}$
3s	3	0	$R_{3s} = \frac{2}{27} \left[\frac{Z}{3a_0} \right]^{3/2} (27 - 18\sigma + 2\sigma^2) e^{-\sigma/3}$
3p		1	$R_{3p} = \frac{1}{81\sqrt{3}} \left[\frac{2Z}{a_0} \right]^{3/2} (6 - \sigma) \sigma e^{-\sigma/3}$
3d		2	$R_{3d} = \frac{1}{81\sqrt{15}} \left[\frac{2Z}{a_0} \right]^{3/2} \sigma^2 e^{-\sigma/3}$



Coordenadas esféricas



Elemento de volume

FIGURA 2.5 Coordenadas esféricas e elemento de volume para um nível esférico em coordenadas esféricas.

O mesmo procedimento usado nas funções para o orbital d para $m_l = \pm 1$ e ± 2 fornece as funções na coluna $\Theta\Phi(\theta, \phi)$ na Tabela 2.3, que são os orbitais d já conhecidos. O orbital d_{z^2} ($m_l = 0$) realmente usa a função $2z^2 - x^2 - y^2$, que podemos resumir como z^2 por questões de conveniência.^{VIII} Essas funções agora são funções reais, então $\Psi = \Psi^*$ e $\Psi \Psi^* = \Psi^2$.

Uma observação mais detalhada da equação de Schrödinger mostra a origem matemática dos orbitais atômicos. Em três dimensões, o Ψ pode ser expresso em termos de coordenadas cartesianas (x, y, z), ou em termos de coordenadas esféricas (r, θ, ϕ). As coordenadas esféricas, como mostrado na **Figura 2.5**, são especialmente úteis, já que r representa a distância desde o núcleo. A coordenada esférica θ é o ângulo entre o eixo z , variando de 0 a π , e ϕ é o ângulo a partir do eixo x , variando de 0 a 2π . A conversão entre as coordenadas cartesianas e esféricas é realizada com as seguintes expressões:

$$x = r \sin \theta \cos \phi$$

$$y = r \sin \theta \sin \phi$$

$$z = r \cos \theta$$

Nas coordenadas esféricas, os três lados do elemento de volume são $r dr$, $r \sin \theta d\theta$ e $r \sin \theta d\phi$. O produto dos três lados é $r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$, equivalente a $dx dy dz$. O volume da camada delgada entre r e $r + dr$ é $4\pi r^2 dr$ que é a integral de ϕ de 0 a π e acima de θ de 0 a 2π . Essa integral é útil para descrever a densidade de elétrons em função da distância do núcleo.

A onda Ψ pode ser fatorado em um componente radial e dois componentes angulares. A **função radial** R descreve a densidade de elétrons em diferentes distâncias do núcleo; as **funções angulares** Θ e Φ descrevem a forma do orbital e sua orientação no espaço. Os dois fatores angulares são algumas vezes combinados em um fator único, chamado Y :

$$\Psi(r, \theta, \phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi) = R(r)Y(\theta, \phi)$$

^{VIII} Deveríamos realmente chamá-lo de orbital $d_{2z^2-x^2-y^2}$.

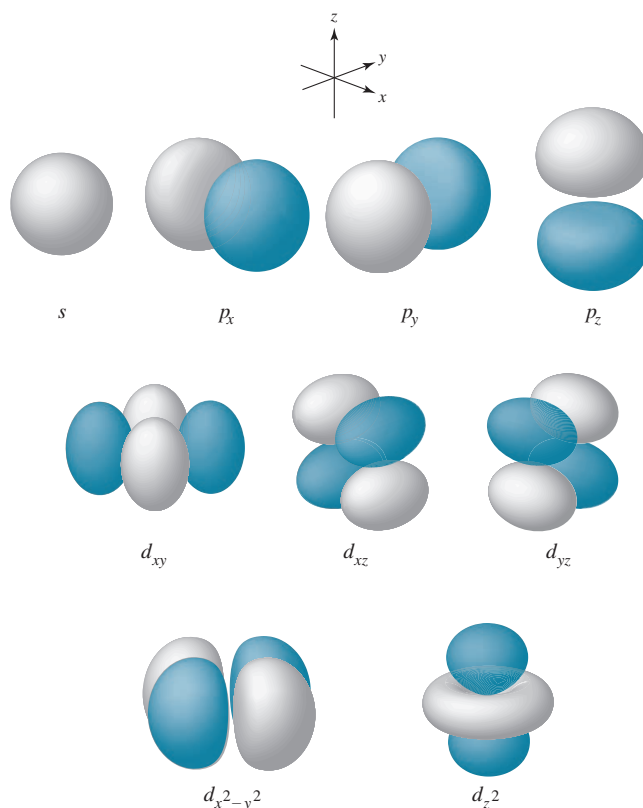


FIGURA 2.6 Orbitais atômicos selecionados por Gary O. Spessard e Gary L. Miessler. (Reimpresso com permissão.)

R é uma função somente de r ; Y é uma função de θ e ϕ e fornece o formato característico de s , p , d e outros orbitais. R , Θ e Φ são mostradas separadamente nas Tabelas 2.3 e 2.4.

Funções angulares

As funções angulares Θ e Φ determinam como a probabilidade muda de um ponto para outro, a uma determinada distância do centro do átomo. Em outras palavras, eles dão a forma dos orbitais e sua orientação no espaço. As funções angulares Θ e Φ são determinadas pelos números quânticos l e m_l . As formas dos orbitais s , p e d são mostradas na Tabela 2.3 e na **Figura 2.6**.

No centro da Tabela 2.3 vemos as formas para a parcela Θ . Quando a parcela Φ está incluída, com valores de $\phi = 0$ a 2π , temos as formas tridimensionais na coluna mais à direita. Nos diagramas tridimensionais dos orbitais na Tabela 2.3, os lóbulos orbitais são sombreados onde a função de onda é negativa. Os diferentes matizes dos lóbulos representam sinais diferentes da função de onda Ψ . É útil diferenciar as regiões de sinais opostos, por causa das ligações, como veremos no Capítulo 5.

Funções radiais

O fator radial $R(r)$ (Tabela 2.4) é determinado pelos números quânticos n e l , os números quânticos principais e do momento angular.

A **função de probabilidade radial** é a função de $4\pi r^2 R^2$. Isso descreve a probabilidade de encontrar o elétron em uma determinada distância do núcleo, somados ao longo de todos os ângulos, com o fator $4\pi r^2$ o resultado da integração de todos os ângulos. As funções de probabilidade radial e funções de onda radiais são plotadas para os orbitais $n = 1, 2$ e 3 na **Figura 2.7**. Tanto $R(r)$ quanto $4\pi r^2 R^2$ são dimensionados com a_0 , o raio de Bohr, para produzir unidades razoáveis nos eixos dos gráficos. O raio de Bohr, $a_0 = 52,9$ pm, é uma unidade comum na mecânica quântica. É o valor do r no máximo Ψ^2 para um orbital $1s$ de hidrogênio (a distância mais provável do

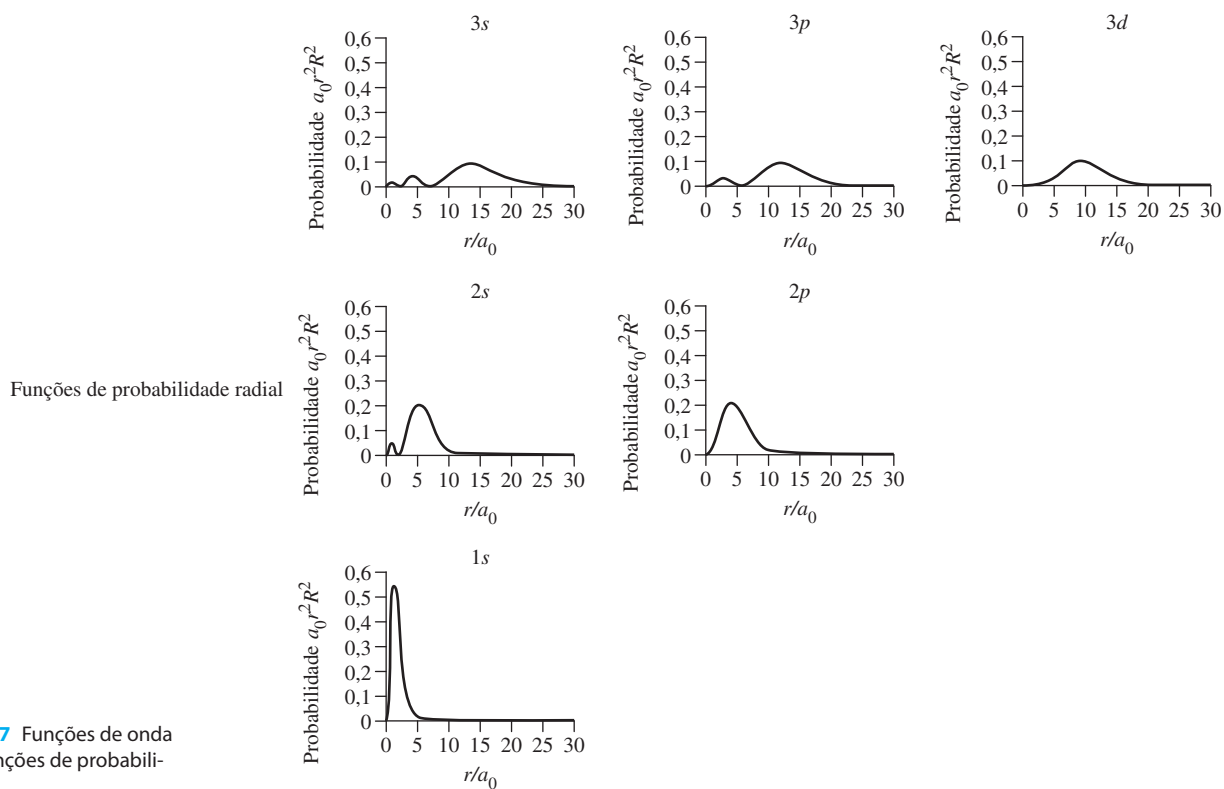
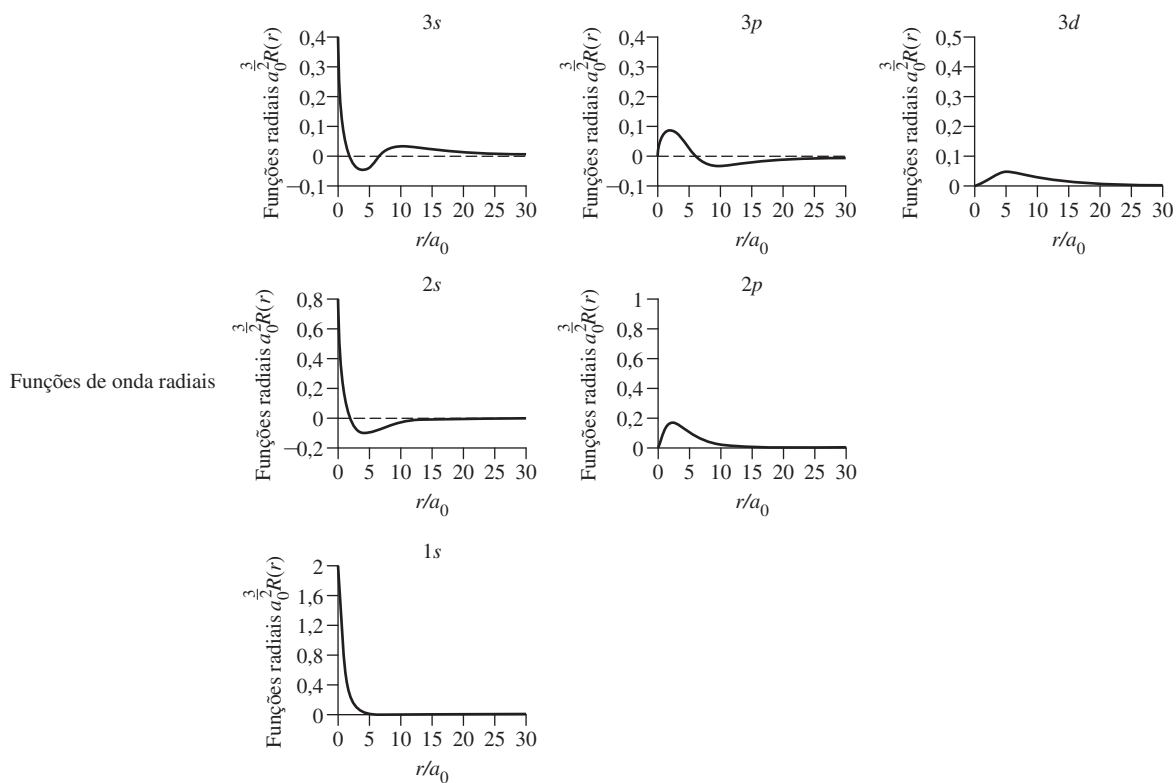


FIGURA 2.7 Funções de onda radiais e funções de probabilidade radial.

núcleo de hidrogênio para o elétron de $1s$), e também é o raio da órbita $n = 1$ de acordo com o modelo de Bohr.

Em todos os gráficos de probabilidade radial, a densidade de elétrons ou a probabilidade de encontrar o elétron cai rapidamente além do seu máximo à medida que aumenta a distância deste até o núcleo. A densidade cai mais rapidamente para o orbital $1s$; para $r = 5a_0$, a probabilidade se aproxima de zero. Por outro lado, o orbital $3d$ tem um máximo em $r = 9a_0$ e não se aproxima de zero até aproximadamente $r = 20a_0$. Todos os orbitais, incluindo os orbitais s , têm probabilidade zero no centro do núcleo, porque $4\pi r^2 R^2 = 0$ em $r = 0$. As funções da probabilidade radial são uma combinação de $4\pi r^2$, que aumenta rapidamente com r e R^2 , que pode ter máximos e mínimos, mas geralmente diminui exponencialmente com r . O produto desses dois fatores revela as probabilidades características vistas nos gráficos. Como as reações químicas dependem do formato e da extensão dos orbitais em grandes distâncias do núcleo, as funções da probabilidade radial ajudam a mostrar quais orbitais são mais prováveis de serem envolvidos nas reações.

Superfícies nodais

A grandes distâncias do núcleo, a densidade dos elétrons ou a probabilidade de encontrar o elétron cai rapidamente. O orbital $2s$ também tem uma **superfície nodal**, uma superfície com densidade zero de elétrons, neste caso uma esfera com $r = 2a_0$ onde a probabilidade é zero. Os nódulos aparecem naturalmente como um resultado da natureza ondulatória do elétron. Um nódulo é uma superfície onde a função de onda é zero, quando muda de sinal (como em $r = 2a_0$ no orbital $2s$). Isso requer que $\Psi = 0$, e a probabilidade de encontrar o elétron em qualquer ponto na superfície também é zero.

Se a probabilidade de encontrar um elétron for zero ($\Psi^2 = 0$), Ψ deve também ser igual a zero. Como

$$\Psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y(\theta, \phi)$$

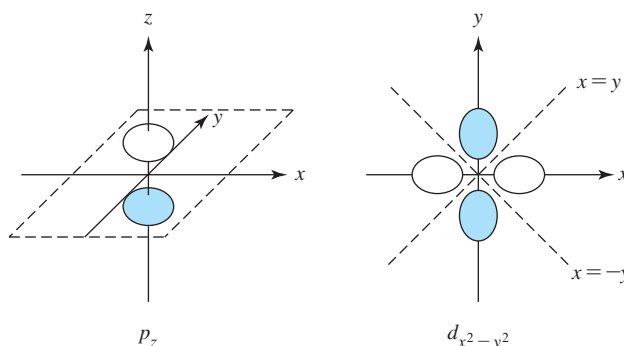
a fim de que $\Psi = 0$ ou $R(r) = 0$ ou $Y(\theta, \phi) = 0$. Portanto, podemos determinar as superfícies nodais, definindo as condições em que $R = 0$ ou $Y = 0$.

A **Tabela 2.5** apresenta resumidamente os nódulos para vários orbitais. Observe que o número total de nódulos em qualquer orbital é $n - 1$, se os nódulos cônicos de alguns orbitais d e f forem contados como dois nódulos.^{IX}

TABELA 2.5 Superfícies nodais

Nódulos angulares [$Y(\theta, \phi) = 0$]					
Exemplos (número de nódulos angulares)					
orbitais s	0				
orbitais p	1 plano para cada orbital				
orbitais d	2 planos para cada orbital, exceto d_{z^2}				
	1 superfície cônica para d_{z^2}				

Nódulos radiais [$R(r) = 0$]					
Exemplos (número de nódulos radiais)					
$1s$	0	$2p$	0	$3d$	0
$2s$	1	$3p$	1	$4d$	1
$3s$	2	$4p$	2	$5d$	2



^{IX} Matematicamente, a superfície nodal para o orbital d_{z^2} é uma superfície, mas, neste caso, encaixa-se melhor no padrão se considerado como dois nódulos.

FIGURA 2.8 Superfícies de densidade eletrônica constante para orbitais atômicos selecionados.

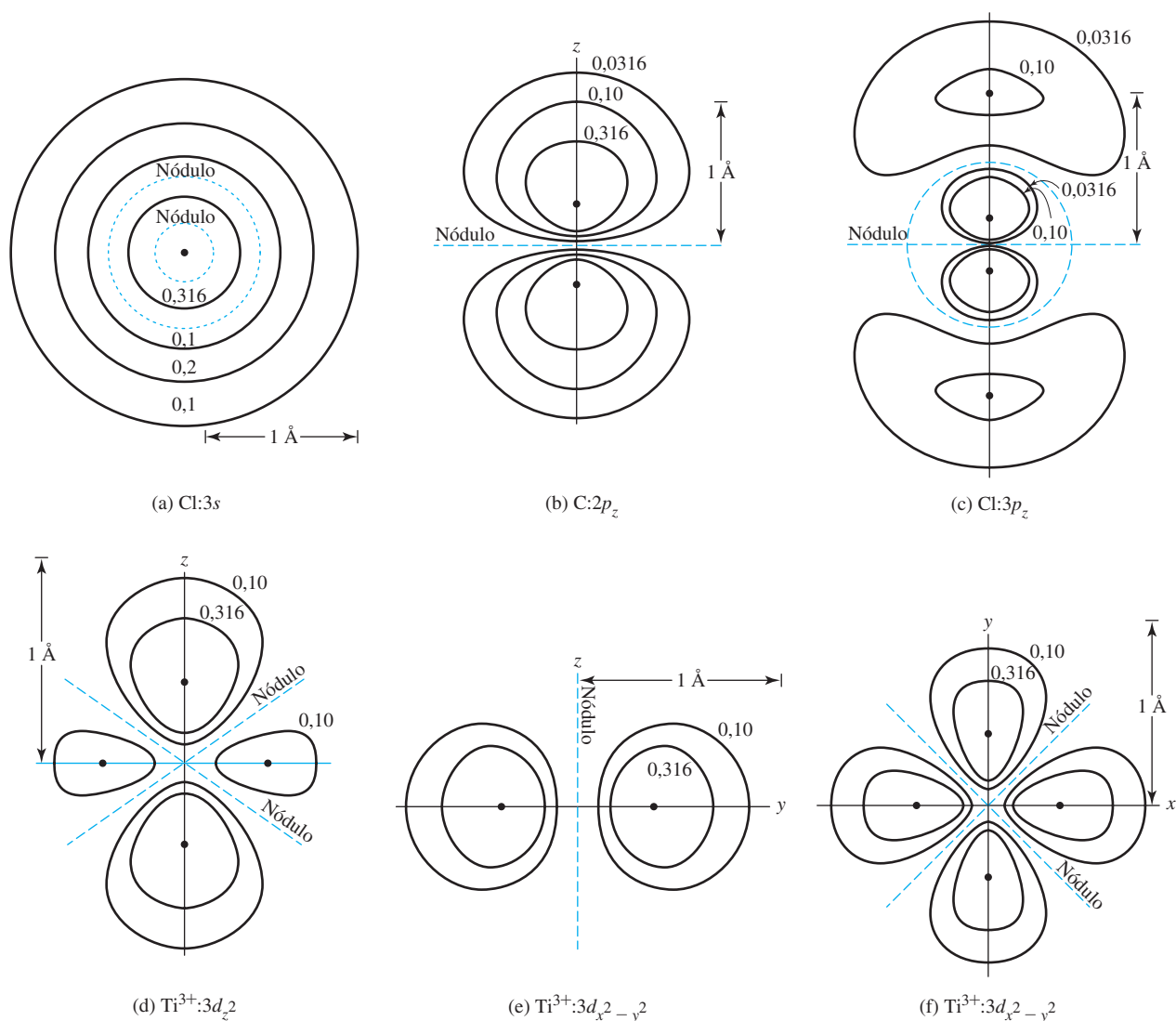
(a)–(d) O plano transversal é qualquer plano que contém o eixo z .
 (e) A seção transversal é tomada através do plano xz ou yz .
 (f) A seção transversal é tomada através do plano xy .

(Figuras (b)–(f) Reproduzidas com consentimento de E. A. Orgyzo e G.B. Porter, in *J. Chem. Educ.*, 40, 258. Copyright 1963. American Chemical Society.)

Os **nódulos angulares** são observados quando $Y = 0$ e são planares ou cônicos. Os nódulos angulares podem ser determinados em termos de θ e ϕ , mas pode ser mais fácil de visualizar se Y for expresso em coordenadas cartesianas (x, y, z) (ver Tabela 2.3). Além disso, podem ser encontradas regiões onde a função de onda é positiva e outras em que é negativa. Essa informação será útil ao trabalhar com orbitais moleculares nos capítulos posteriores. Há l nódulos angulares em qualquer orbital, com a superfície cônica nos orbitais d_{z^2} – e outros orbitais tendo nódulos cônicos – considerados dois nódulos.

Os **nódulos radiais** (**nódulos esféricos**) ocorrem quando $R = 0$. Eles conferem ao átomo uma aparência em camadas, mostrada na **Figura 2.8** para os orbitais $3s$ e $3p_z$. Esses nódulos ocorrem quando a função radial muda de sinal; eles são representados nos gráficos de função radial por $R(r) = 0$ e nos gráficos de probabilidade radial por $4\pi r^2 R^2 = 0$. Os orbitais de menor energia de cada classificação ($1s, 2p, 3d, 4f$ etc.) não têm nódulos radiais. O número de nódulos radiais aumenta à medida que n aumenta; o número de nódulos radiais para um dado orbital é sempre^x igual a $n - l - 1$.

As superfícies nodais podem ser intrigantes. Por exemplo, um orbital p tem um plano nodal através do núcleo. Como um elétron pode estar em ambos os lados de um nódulo ao mesmo



^x Novamente, considerando uma superfície cônica nodal, como para um orbital d_{z^2} , como sendo dois nódulos.

tempo, sem nunca ter estado no nóculo, no qual a probabilidade é zero? Uma explicação é que a probabilidade não vai exatamente a zero^{XI} com base em argumentos relativistas.

Outra explicação é que essa questão realmente não tem sentido para um elétron comportando-se como uma onda. Lembre-se do exemplo da partícula na caixa. A Figura 2.4 mostra nós em $x/a = 0,5$ para $n = 2$ e em $x/a = 0,33$ e $0,67$ para $n = 3$. Os mesmos diagramas poderiam representar as amplitudes de movimento de cordas vibrando na frequência fundamental ($n = 1$) e múltiplos de 2 e 3. Uma corda de violino, ao ser tocada, vibra em uma frequência específica, e os nós em que a amplitude da vibração é zero são um resultado natural. A amplitude zero não significa que a corda não existe nestes pontos, mas simplesmente que a magnitude de vibração é zero. Também há uma onda de elétrons no nóculo, em ambos os lados de uma superfície nodal, assim como existe a corda do violino e em ambos os lados dos pontos tendo zero amplitude.

Ainda outra explicação, em um tema mais leve, foi sugerida por R. M. Fuoss para um dos autores em uma aula sobre ligações químicas. Parafraseando São Tomás de Aquino, "os anjos não são seres materiais. Portanto, podem estar em um lugar primeiro e mais tarde em outro, sem nunca terem estado entre ambos". Se a palavra "elétrons" substituísse a palavra "anjos", teríamos uma interpretação semiteológica dos nós.

EXEMPLO 2.1

Estrutura nodal de p_z . O fator angular Y é dado na Tabela 2.3, em termos de coordenadas cartesianas:

$$Y = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \frac{z}{r}$$

Este orbital é designado p_z porque z aparece na expressão de Y . Para um nóculo angular, Y deve ser igual a zero, o que é verdadeiro somente se $z = 0$. Portanto, $z = 0$ (o plano xy) é uma superfície nodal angular para o orbital p_z , como mostrado na Tabela 2.5 e na Figura 2.8. A função de onda é positiva onde $z > 0$ e negativa onde $z < 0$. Além disso, um orbital $2p_z$ não tem nenhum nóculo radial (esférico), um orbital $3p_z$ tem um nóculo radial, e assim por diante.

A estrutura nodal de $d_{x^2-y^2}$

$$Y = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{\pi}} \frac{(x^2 - y^2)}{r^2}$$

Aqui, a expressão $x^2 - y^2$ aparece na equação, portanto, a designação é $d_{x^2-y^2}$.

Como existem duas soluções para a equação $Y = 0$ (ajustes $x^2 - y^2 = 0$, as soluções são $x = y$ e $x = -y$), os planos definidos por estas equações são as superfícies angulares nodais. São planos que contêm o eixo z e fazem ângulos de 45° com os eixos x e y (Ver Tabela 2.5). A função é positiva onde $x > y$ e negativa onde $x < y$. Além disso, um orbital $3d_{x^2-y^2}$ não tem nenhum nóculo radial, $4d_{x^2-y^2}$ tem um nóculo radial e assim por diante.

EXERCÍCIO 2.2 Descrever as superfícies nodais angulares para um orbital d_{x^2} , cuja função de onda angular é

$$Y = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} \frac{(2z^2 - x^2 - y^2)}{r^2}$$

EXERCÍCIO 2.3 Descrever as superfícies nodais angulares para um orbital d_{xz} , cuja função de onda angular é

$$Y = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{\pi}} \frac{xz}{r^2}$$

O resultado dos cálculos é o conjunto de orbitais atômicos familiares aos químicos. A Figura 2.6 mostra o diagrama dos orbitais s , p e d , e a Figura 2.8 mostra as linhas de densidade eletrônica constante em vários orbitais. Diferentes sombreamentos nos lóbulos dos orbitais vistos na Figura

^{XI} A. Szabo, *J. Chem. Educ.*, **1969**, 46, 678 explica que a probabilidade do elétron em uma superfície nodal tem um valor muito pequeno e finito.

2.6 indicam sinais diferentes de amplitude da onda de elétrons e as superfícies externas mostradas contêm 90% da densidade total de elétrons dos orbitais. Os orbitais que usamos são os mais comumente usados pelos químicos; outros que também são soluções da equação de Schrödinger podem ser escolhidos para fins especiais.¹⁴

As funções angulares para orbitais f são fornecidas no Apêndice B-8. Recomendamos que o leitor use os recursos da internet que apresentam uma grande variedade de orbitais atômicos – incluindo f , g e orbitais mais elevados –, mostram os nódulos radiais e angulares e fornecem informações adicionais.^{XII}

2.2.3 O princípio de Aufbau

Limitações nos valores dos números quânticos levaram ao desenvolvimento do **princípio de Aufbau** (em alemão, *Aufbau* significa estrutura), pelo qual a estrutura de elétrons em átomos resulta de um aumento contínuo dos números quânticos. O nível de energia padrão apresentado na Figura 2.2 descreve o comportamento de elétrons em um átomo de hidrogênio, onde há apenas um elétron. No entanto, interações entre elétrons em átomos polieletrônicos exigem que a ordem de preenchimento dos orbitais seja especificada quando mais de um elétron está presente no mesmo átomo. Neste processo, começamos com os menores valores de n , l e m_l (1, 0 e 0, respectivamente) e ambos os valores de m_s (arbitrariamente, vamos usar $+\frac{1}{2}$ primeiro). Três regras vão, então, nos dar a ordem correta para os elétrons restantes, à medida que aumentamos os números quânticos na ordem m_l , m_s , l e n .

1. Os elétrons são posicionados nos orbitais para dar a menor energia eletrônica total para o átomo. Isso significa que os menores valores de n e l são preenchidos primeiro. Como os orbitais dentro de cada subnível (p , d etc.) têm a mesma energia, as ordens para valores de m_l e m_s são indeterminadas.
2. O **princípio de exclusão de Pauli**¹⁵ determina que cada elétron em um átomo tenha um único conjunto de números quânticos. Pelo menos um número quântico deve ser diferente de todos os outros elétrons. Este princípio não vem da equação de Schrödinger, mas da determinação experimental das estruturas eletrônicas.
3. A **regra de Hund da multiplicidade máxima**¹⁶ determina que os elétrons sejam posicionados em orbitais para dar a máxima rotação total possível (o número máximo de rotações paralelas). Dois elétrons no mesmo orbital têm uma energia maior do que dois elétrons em orbitais diferentes, por causa da repulsão eletrostática (veja a seguir); elétrons no mesmo orbital se repelem mutuamente mais do que elétrons em orbitais separados. Portanto, essa regra é uma consequência da regra da energia mais baixa (Regra 1). Quando há de um a seis elétrons em um subnível p , as disposições necessárias são as indicadas na **Tabela 2.6**.

TABELA 2.6 Regra de Hund e multiplicidade

Número de elétrons	Disposição	e^- desemparelhado	Multiplicidade
1	$\uparrow$ _____	1	2
2	$\uparrow$ $\uparrow$ _____	2	3
3	$\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$	3	4
4	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow$ $\uparrow$	2	3
5	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow$	1	2
6	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	0	1

^{XII} Dois exemplos são <<http://www.orbitals.com>> e <<http://winter.group.shef.ac.uk/orbitron>> (em inglês).

(A **multiplicidade de rotações** é o número de elétrons desemparelhados mais 1 ou $n + 1$). Qualquer outra disposição dos elétrons resulta em menos elétrons desemparelhados.^{XIII}

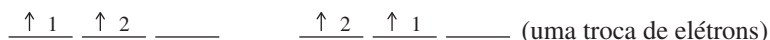
A regra de Hund é uma consequência da energia necessária para o emparelhamento de elétrons no mesmo orbital. Quando dois elétrons carregados negativamente ocupam a mesma região do espaço (mesmo orbital) em um átomo, repelem um ao outro, com uma **energia coulombiana de repulsão**, Π_c , por pares de elétrons. Como resultado, essa força repulsiva favorece elétrons em diferentes orbitais (diferentes regiões do espaço), em detrimento de elétrons nos mesmos orbitais.

Além disso, há uma **energia de troca**, Π_e , que decorre de considerações puramente de mecânica quântica. Esta energia depende do número de possíveis trocas entre dois elétrons com a mesma energia e o mesmo *spin*. Por exemplo, a configuração eletrônica de um átomo de carbono é $1s^2 2s^2 2p^2$. Os elétrons $2p$ podem ser posicionados nos orbitais p de três maneiras:



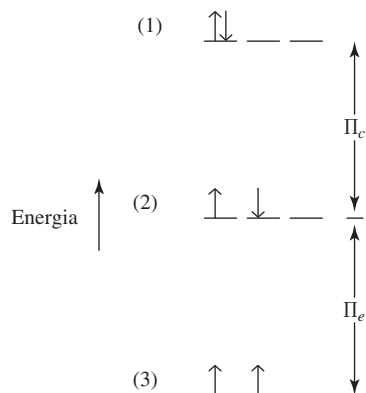
Cada um destes corresponde a um estado com uma energia determinada. O estado (1) envolve energia coulombiana de repulsão, Π_c , porque é o único que emparelha elétrons no mesmo orbital. A energia desse estado é maior do que dos outros dois, com Π_c sendo o resultado da repulsão entre dois elétrons.

Nos dois primeiros estados, há apenas uma maneira possível de dispor os elétrons para dar o mesmo diagrama, porque há apenas um único elétron em cada nível com *spin* + ou -. Esses elétrons podem ser distinguidos uns dos outros com base nessa característica. No entanto, no terceiro estado, os elétrons possuem o mesmo *spin* e são, portanto, indistinguíveis uns dos outros. Então, há duas maneiras possíveis pelas quais os elétrons podem ser organizados:



Como há duas maneiras possíveis pelas quais os elétrons no estado (3) podem ser organizados, podemos dizer que há um par de possíveis trocas entre essas disposições, descritas como *uma troca de elétrons paralelos*. A energia envolvida em tal troca de elétrons paralelos é denominada Π_e ; cada troca estabiliza (diminui a energia) um estado eletrônico, favorecendo os estados com rotações mais paralelas (regra de Hund). Portanto, o estado (3), que é estabilizado por uma troca de elétrons paralelos, é inferior em energia ao estado (2) por Π_e .

Os resultados de se considerar os efeitos das energias coulombianas e das energias de troca para a configuração p^2 podem ser resumidos em um diagrama de energia:



O estado (3) é o mais estável; seus elétrons estão em orbitais separados e têm rotação paralela. Como o estado (3) tem uma possível troca de elétrons com rotação paralela, é inferior em energia ao estado (2) por Π_e . O estado (1) é o de energia mais elevada, pois tem dois elétrons

^{XIII} Esta é apenas uma das regras de Hund; as demais serão descritas no Capítulo 11.

no mesmo orbital e, portanto, é maior em energia do que o estado (2) por Π_c . Nem o estado (1) nem o (2) são estabilizados pelas interações de troca (zero Π_e).

Em resumo:

A energia coulombiana de repulsão Π_c é uma consequência da repulsão entre elétrons no mesmo orbital. Quanto maior for o número de tais elétrons emparelhados, maior será a energia do estado.^{XIV}

A energia de troca Π_e é uma consequência de rotações paralelas de elétrons em orbitais separados. Quanto maior for o número de tais rotações paralelas, e, consequentemente, maior o número de trocas, menor será a energia do estado.

Tanto a energia coulombiana quanto a de troca devem ser levadas em consideração quando se comparam as energias dos diferentes estados eletrônicos.

EXEMPLO 2.2

Oxigênio

Com quatro elétrons p , o oxigênio poderia ter dois elétrons desemparelhados ($\uparrow \downarrow \uparrow \uparrow$), ou poderia não ter nenhum ($\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow$).

- a. Determine o número de elétrons que podem ser trocados em cada caso e encontre a energia coulombiana e a energia de troca.

$\uparrow \downarrow \uparrow \uparrow$ Esta configuração tem um par, contribuição de energia Π_c .

$\uparrow \downarrow \uparrow \uparrow$ Um elétron com $spin \downarrow$ e sem possibilidade de troca.

$\uparrow \downarrow \uparrow \uparrow$ Quatro disposições possíveis para elétrons com $spin \uparrow$; três possibilidades de troca (1–2, 1–3, 2–3) mostradas abaixo; contribuição de energia $3\Pi_e$.

$\uparrow 1 \uparrow 2 \uparrow 3 \quad \uparrow 2 \uparrow 1 \uparrow 3 \quad \uparrow 3 \uparrow 2 \uparrow 1 \quad \uparrow 1 \uparrow 3 \uparrow 2$

No geral, $3\Pi_e + \Pi_c$.

$\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow$ tem dois pares nos mesmos orbitais e uma possibilidade de troca para cada par de $spin$.

No geral, $2\Pi_e + 2\Pi_c$.

- b. Qual estado, $\uparrow \downarrow \uparrow \uparrow$ ou $\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow$, tem menor energia?

O estado $\uparrow \downarrow \uparrow \uparrow$ é menor em energia porque tem menos energia coulombiana de repulsão (Π_c em comparação com $2\Pi_c$) e é estabilizado por um maior número de trocas ($3\Pi_e$ em comparação com $2\Pi_e$).

EXERCÍCIO 2.4 Um terceiro estado possível para a configuração de p^4 seria $\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow$. Determine as energias coulombiana e de troca desse estado e compare sua energia com as dos estados determinados no exemplo anterior. Desenhe um esboço mostrando as energias relativas desses três estados para a configuração de oxigênio p^4 .

EXERCÍCIO 2.5 Um átomo de nitrogênio, com três elétrons $2p$, poderia ter três elétrons desemparelhados ($\uparrow \uparrow \uparrow$), ou poderia ter um elétron desemparelhado ($\uparrow \downarrow \uparrow$).

- a. Determine o número de elétrons que podem ser trocados em cada caso e a energia coulombiana e a energia de troca. Qual estado teria menos energia?

^{XIV} Em átomos com mais de um elétron (átomos polieletrônicos), todos os elétrons estão sujeitos a alguma energia coulombiana de repulsão, mas essa contribuição é significativamente mais elevada para os elétrons que estão emparelhados dentro de orbitais atômicos.

- b. Um terceiro estado possível para a configuração de $2p^3$ seria $\uparrow \uparrow \downarrow$. Determine suas energias coulombiana e de troca e compare a energia deste estado com as energias determinadas na parte a.

Quando os orbitais são **degenerados** (têm a mesma energia), tanto a energia coulombiana quanto a de troca favorecem configurações desemparelhadas em detrimento das configurações emparelhadas. No entanto, se houver uma diferença de energia entre os níveis envolvidos, esta diferença, juntamente com as energias coulombiana e de troca, determinará a configuração final, com a configuração de menor energia considerada como o estado fundamental; a minimização da energia é a força motriz. Para os átomos, isso geralmente significa que um subnível (s , p , d) é preenchido antes que outro tenha elétrons. No entanto, esta abordagem é insuficiente em alguns elementos de transição, porque $4s$ e $3d$ (ou os níveis mais elevados correspondentes) são tão próximos em energia que a soma dos termos de troca e a energia coulombiana é quase o mesmo que a diferença de energia entre a $4s$ e $3d$. A Seção 2.2.4 aborda estes casos.

Muitos esquemas vêm sendo utilizados para prever a ordem de preenchimento dos orbitais atômicos. A regra do Klechkowsky afirma que a ordem de preenchimento dos orbitais prossegue do menor valor disponível até a soma $n + l$. Quando duas combinações têm o mesmo valor, aquela com o menor valor de n é preenchida primeiro. Assim, $4s$ ($n + l = 4 + 0$) é preenchido antes $3d$ ($n + l = 3 + 2$). Essa regra combinada com as demais mostra a ordem de preenchimento da maioria dos orbitais.^{XV}

Um dos métodos mais simples que se adapta à maioria dos átomos usa a tabela periódica organizada como na **Figura 2.9**. A configuração eletrônica do hidrogênio e do hélio é claramente $1s^1$ e $1s^2$. Depois disso, os elementos nas duas primeiras colunas à esquerda (Grupos 1 e 2) preenchem os orbitais s , com $l = 0$; aqueles nas seis colunas à direita (Grupos 13 a 18) preenchemos orbitais p , com $l = 1$; e os dez no meio (os elementos de transição, Grupos 3 a 12) preenchemos orbitais d , com $l = 2$. A série dos lantanídeos e actinídeos (números 58 a 71 e 90 a 103) preenche-

Grupos (IUPAC)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
---	---	---	---	---	---	---	---	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----

(EUA tradicionais)

IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIIB	VIIIB	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
----	-----	------	-----	----	-----	-------	-------	----	-----	------	-----	----	-----	------	-------

mos orbitais f , com $l = 3$. Esses dois métodos são simplificações, como indicado nos parágrafos seguintes, mas se adaptam à maioria dos átomos e são pontos de partida para os demais.

2.2.4 Blindagem

Em átomos polieletrônicos, é difícil prever quantitativamente quais são as energias dos níveis específicos. Uma abordagem útil para tais predições usa o conceito de blindagem: cada elétron age como um escudo contra elétrons mais distantes do núcleo, reduzindo a atração entre o núcleo e os elétrons mais distantes.

Embora o número quântico n seja mais importante na determinação da energia, o número quântico l também deve ser incluído no cálculo da energia, em átomos com mais de um elétron. À medida que o número atômico aumenta, os elétrons são atraídos para o núcleo e as energias dos orbitais tornam-se mais negativas. Embora as energias diminuam com o aumento de Z , as mudanças são um pouco irregulares devido à blindagem dos elétrons mais externos pelos elétrons mais internos. A configuração eletrônica dos átomos da ordem resultante do preenchimento orbital é mostrada na **Tabela 2.7**.

Como resultado da blindagem e de outras interações sutis entre os elétrons, a dependência exclusiva de n para a classificação da energia dos orbitais (energia maior quanto maior for o número quântico n), que funciona para espécies com um elétron, mantém-se apenas para orbitais com menores valores de n (ver **Figura 2.10**) em espécies polieletrônicas. Em átomos (e íons) multieletrônicos, para valores mais elevados de n , como a separação nas energias orbitais com diferentes valores de número quântico l , torna-se comparável em magnitude às diferenças de energia causadas por n ; a ordem mais simples não é mantida.

Por exemplo, considere os níveis $n = 3$ e $n = 4$ na Figura 2.10. Para muitos átomos, o orbital $4s$ tem menos energia que os orbitais $3d$. Consequentemente, a ordem de preenchimento é... $3s, 3p, 4s, 3d, 4p...$ em vez da ordem estritamente baseada no aumento de $n...$ $3s, 3p, 3d, 4s, 4p...$

Da mesma forma, $5s$ começa a ser preenchido antes de $4d$ e $6s$ antes de $5d$. Outros exemplos podem ser encontrados na Figura 2.10.

Slater¹⁷ formulou as regras que servem como um guia aproximado para entender esse efeito. Essas regras definem a carga nuclear efetiva Z^* como uma medida da atração do núcleo, para um elétron específico:

$$\text{Carga nuclear efetiva } Z^* = Z - S, \text{ onde } Z = \text{carga nuclear}$$

$$S = \text{constante de blindagem}$$

As regras de Slater para determinar S para um elétron específico:^{XVI}

1. A estrutura eletrônica do átomo é escrita em ordem crescente de números quânticos n e l , agrupados da seguinte forma:

(1s) (2s, 2p) (3s, 3p) (3d) (4s, 4p) (4d) (4f) (5s, 5p) (5d) (e assim por diante)

2. Elétrons em grupos à direita nesta lista não atuam como escudo para elétrons à sua esquerda.
3. A constante de blindagem S para elétrons nestes grupos pode agora ser determinada. Para elétrons de valência ns e np :

- a. Cada elétron no mesmo grupo contribui com 0,35 para o valor de S para cada um dos outros elétrons no grupo.

Exceção: um elétron de $1s$ contribui 0,30 para S para outro elétron de $1s$.

Exemplo: para uma configuração $2s^2 2p^5$, um determinado elétron de $2p$ tem seis outros elétrons no grupo (2s, 2p). Cada um destes contribui com 0,35 para o valor de S , de uma contribuição total para S de $6 \times 0,35 = 2,10$.

^{XVI} O esquema de numeração original de Slater foi alterado, por questões de conveniência.

TABELA 2.7 Configurações eletrônicas dos elementos

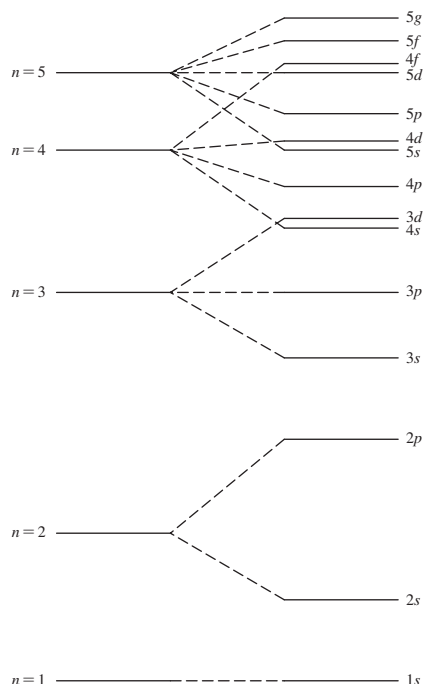
Elemento	Z	Configuração	Elemento	Z	Configuração
H	1	1s ¹	Cs	55	[Xe] 6s ¹
He	2	1s ²	Ba	56	[Xe] 6s ²
Li	3	[He] 2s ¹	La	57	^{xvii} [Xe] 6s ² 5d ¹
Be	4	[He] 2s ²	Ce	58	^{xvii} [Xe] 6s ² 4f ¹ 5d ¹
B	5	[He] 2s ² 2p ¹	Pr	59	[Xe] 6s ² 4f ³
C	6	[He] 2s ² 2p ²	Nd	60	[Xe] 6s ² 4f ⁴
N	7	[He] 2s ² 2p ³	Pm	61	[Xe] 6s ² 4f ⁵
O	8	[He] 2s ² 2p ⁴	Sm	62	[Xe] 6s ² 4f ⁶
F	9	[He] 2s ² 2p ⁵	Eu	63	[Xe] 6s ² 4f ⁷
Ne	10	[He] 2s ² 2p ⁶	Gd	64	^{xvii} [Xe] 6s ² 4f ⁷ 5d ¹
			Tb	65	[Xe] 6s ² 4f ⁹
Na	11	[Ne] 3s ¹	Dy	66	[Xe] 6s ² 4f ¹⁰
Mg	12	[Ne] 3s ²	Ho	67	[Xe] 6s ² 4f ¹¹
Al	13	[Ne] 3s ² 3p ¹	Er	68	[Xe] 6s ² 4f ¹²
Si	14	[Ne] 3s ² 3p ²	Tm	69	[Xe] 6s ² 4f ¹³
P	15	[Ne] 3s ² 3p ³	Yb	70	[Xe] 6s ² 4f ¹⁴
S	16	[Ne] 3s ² 3p ⁴	Lu	71	[Xe] 6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹
Cl	17	[Ne] 3s ² 3p ⁵	Hf	72	[Xe] 6s ² 4f ¹⁴ 5d ²
Ar	18	[Ne] 3s ² 3p ⁶	Ta	73	[Xe] 6s ² 4f ¹⁴ 5d ³
			W	74	[Xe] 6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁴
K	19	[Ar] 4s ¹	Re	75	[Xe] 6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁵
Ca	20	[Ar] 4s ²	Os	76	[Xe] 6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁶
Sc	21	[Ar] 4s ² 3d ¹	Ir	77	[Xe] 6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁷
Ti	22	[Ar] 4s ² 3d ²	Pt	78	^{xvii} [Xe] 6s ¹ 4f ¹⁴ 5d ⁹
V	23	[Ar] 4s ² 3d ³	Au	79	^{xvii} [Xe] 6s ¹ 4f ¹⁴ 5d ¹⁰
Cr	24	^{xvii} [Ar] 4s ¹ 3d ⁵	Hg	80	[Xe] 6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰
Mn	25	[Ar] 4s ² 3d ⁵	Tl	81	[Xe] 6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ¹
Fe	26	[Ar] 4s ² 3d ⁶	Pb	82	[Xe] 6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ²
Co	27	[Ar] 4s ² 3d ⁷	Bi	83	[Xe] 6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ³
Ni	28	[Ar] 4s ² 3d ⁸	Po	84	[Xe] 6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ⁴
Cu	29	^{xvii} [Ar] 4s ¹ 3d ¹⁰	At	85	[Xe] 6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ⁵
Zn	30	[Ar] 4s ² 3d ¹⁰	Rn	86	[Xe] 6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ⁶
Ga	31	[Ar] 4s ² 3d ¹⁰ 4p ¹			
Ge	32	[Ar] 4s ² 3d ¹⁰ 4p ²	Fr	87	[Rn] 7s ¹
As	33	[Ar] 4s ² 3d ¹⁰ 4p ³	Ra	88	[Rn] 7s ²
Se	34	[Ar] 4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁴	Ac	89	^{xvii} [Rn] 7s ² 6d ¹
Br	35	[Ar] 4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁵	Th	90	^{xvii} [Rn] 7s ² 6d ²
Kr	36	[Ar] 4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁶	Pa	91	^{xvii} [Rn] 7s ² 5f ² 6d ¹
			U	92	^{xvii} [Rn] 7s ² 5f ³ 6d ¹
Rb	37	[Kr] 5s ¹	Np	93	^{xvii} [Rn] 7s ² 5f ⁴ 6d ¹
Sr	38	[Kr] 5s ²	Pu	94	[Rn] 7s ² 5f ⁶
			Am	95	[Rn] 7s ² 5f ⁷
Y	39	[Kr] 5s ² 4d ¹	Cm	96	^{xvii} [Rn] 7s ² 5f ⁷ 6d ¹
Zr	40	[Kr] 5s ² 4d ²	Bk	97	[Rn] 7s ² 5f ⁹
Nb	41	^{xvii} [Kr] 5s ¹ 4d ⁴	Cf	98	^{xvii} [Rn] 7s ² 5f ⁹ 6d ¹
Mo	42	^{xvii} [Kr] 5s ¹ 4d ⁵	Es	99	[Rn] 7s ² 5f ¹¹
Tc	43	[Kr] 5s ² 4d ⁵	Fm	100	[Rn] 7s ² 5f ¹²
Ru	44	^{xvii} [Kr] 5s ¹ 4d ⁷	Md	101	[Rn] 7s ² 5f ¹³
Rh	45	^{xvii} [Kr] 5s ¹ 4d ⁸	No	102	[Rn] 7s ² 5f ¹⁴
Pd	46	^{xvii} [Kr] 4d ¹⁰	Lr	103	[Rn] 7s ² 5f ¹⁴ 6d ¹
Ag	47	^{xvii} [Kr] 5s ¹ 4d ¹⁰	Rf	104	[Rn] 7s ² 5f ¹⁴ 6d ²
Cd	48	[Kr] 5s ² 4d ¹⁰	Db	105	[Rn] 7s ² 5f ¹⁴ 6d ³
In	49	[Kr] 5s ² 4d ¹⁰ 5p ¹	Sg	106	[Rn] 7s ² 5f ¹⁴ 6d ⁴
Sn	50	[Kr] 5s ² 4d ¹⁰ 5p ²	Bh	107	[Rn] 7s ² 5f ¹⁴ 6d ⁵
Sb	51	[Kr] 5s ² 4d ¹⁰ 5p ³	Hs	108	[Rn] 7s ² 5f ¹⁴ 6d ⁶
Te	52	[Kr] 5s ² 4d ¹⁰ 5p ⁴	Mt	109	[Rn] 7s ² 5f ¹⁴ 6d ⁷
I	53	[Kr] 5s ² 4d ¹⁰ 5p ⁵	Ds	110	^{xvii} [Rn] 7s ¹ 5f ¹⁴ 6d ⁹
Xe	54	[Kr] 5s ² 4d ¹⁰ 5p ⁶	Rg	111	^{xvii} [Rn] 7s ¹ 5f ¹⁴ 6d ¹⁰
			Cn ^a	112	[Rn] 7s ² 5f ¹⁴ 6d ¹⁰

^{xvii} Elementos com configurações que não seguem a ordem simples de preenchimento dos orbitais.

^a As evidências para elementos 113-118 foram revistas pela IUPAC; consulte R. C. Barber, P. J. Karol, H. Nakahara, E. Vardaci, E. W. Vogt, *Pure Appl. Chem.*, **2011**, 83, 1485. Em maio de 2012, a IUPAC nomeou oficialmente o elemento 114 (Fleróvio, símbolo Fl) e o 116 (Livermório, Lv).

Fonte: as configurações dos actinídeos são de J. J. Katz, G. T. Seaborg e L. R. Morss, *The Chemistry of the Actinide Elements*, 2nd ed., Chapman and Hall, New York and London, 1986. As configurações para os elementos 100 a 112 são previstas, não experimentais.

FIGURA 2.10 Separação e sobreposição do nível de energia. A diferença entre os níveis superiores está exagerada para facilitar a visualização. Este diagrama fornece configurações eletrônicas inequívocas para os elementos hidrogênio e vanádio.



- b. Cada elétron nos grupos $n - 1$ contribui com 0,85 para S .
Exemplo: para o elétron $3s$ do sódio, existem 8 elétrons no grupo $(2s, 2p)$. Cada um desses elétrons contribui com 0,85 para o valor de S , uma contribuição total de $8 \times 0,85 = 6,80$.
- c. Cada elétron nos grupos $n - 2$ ou menores contribui com 1,00 para S .
- 4. Para elétrons de valência nd e nf :
 - a. Cada elétron no mesmo grupo contribui com 0,35 para o valor de S para cada um dos outros elétrons no grupo. (Mesma regra apresentada em 3a.)
 - b. Cada elétron nos grupos à esquerda contribui com 1,00 para S .

Essas regras são usadas para calcular a constante de blindagem S para os elétrons de valência. Subtraindo-se S da carga nuclear total Z teremos a carga nuclear efetiva Z^* para o elétron selecionado:

$$Z^* = Z - S$$

Os cálculos de S e Z^* são feitos a seguir.

EXEMPLO 2.3

Oxigênio

Use as regras de Slater para calcular a constante de blindagem e a carga nuclear efetiva de um elétron em $2p$.

Regra 1: a configuração do elétron é escrita usando-se os agrupamentos de Slater, na ordem:

$$(1s^2)(2s^2, 2p^4)$$

Para calcular S para um elétron $2p$ de valência:

Regra 3a: cada novo elétron do grupo $(2s^2, 2p^4)$ contribui com 0,35 para S .
 Total de contribuição = $5 \times 0,35 = 1,75$

Regra 3b: cada elétron de $1s$ contribui com 0,85 para S .
 Total de contribuição = $2 \times 0,85 = 1,70$
 S total = $1,75 + 1,70 = 3,45$

Carga nuclear efetiva $Z^* = 8 - 3,45 = 4,55$

Então, em vez de estar submetido a carga nuclear total de +8, é calculado que um elétron $2p$ esteja submetido a uma carga de +4,55, ou seja, cerca de 57% da carga nuclear total.

Níquel

Use as regras de Slater para calcular a constante de blindagem e a carga nuclear efetiva de um elétron em $3d$ e $4s$.

Regra 1: a configuração eletrônica é escrita $(1s^2)(2s^2, 2p^6)(3s^2, 3p^6)(3d^8)(4s^2)$

Para um elétron em $3d$:

Regra 4a: cada novo elétron do grupo $(3d^8)$ contribui com 0,35 para S .

Total de contribuição = $7 \times 0,35 = 2,45$

Regra 4b: cada elétron nos grupos à esquerda de $(3d^8)$ contribui com 1,00 para S .

Total de contribuição = $18 \times 1,00 = 18,00$

S total = $2,45 + 18,00 = 20,45$

Carga nuclear efetiva $Z^* = 28 - 20,45 = 7,55$

Para um elétron em $4s$:

Regra 3a: cada novo elétron do grupo $(4s^2)$ contribui com 0,35 para S .

Regra 3b: cada elétron nos grupos $(n-1)$ $(3s^2, 3p^6)$ $(3d^8)$ contribui com 0,85.

Total de contribuição = $16 \times 0,85 = 13,60$

Regra 3c: cada outro elétron à esquerda contribui com 1,00.

Total de contribuição = $10 \times 1,00 = 10,00$

S total = $0,35 + 13,60 + 10,00 = 23,95$

Carga nuclear efetiva $Z^* = 28 - 23,95 = 4,05$

A carga nuclear efetiva para o elétron $4s$ é consideravelmente menor do que o valor para o elétron em $3d$. Isso equivale a afirmar que o elétron em $4s$ é mantido com menor força do que o de $3d$ e, portanto, deve ser o primeiro removido na ionização. Essa afirmação é compatível com as observações experimentais feitas em compostos de níquel. Ni^{2+} , o estado de oxidação mais comum do níquel, tem uma configuração de $[Ar] 3d^8$, em vez de $[Ar] 3d^6 4s^2$, correspondente à perda dos elétrons $4s$ dos átomos de níquel. Todos os átomos de metais de transição seguem esse mesmo padrão de perda de elétrons ns mais facilmente do que elétrons $(n-1)d$.

EXERCÍCIO 2.6 Calcule a carga nuclear efetiva em um elétron $5s$, $5p$ e $4d$ em um átomo de estanho.

EXERCÍCIO 2.7 Calcule a carga nuclear efetiva em um elétron $7s$, $5f$ e $6d$ em um átomo de urânio.

A justificativa para as regras de Slater vem das curvas de probabilidade do elétron para os orbitais; Slater concebeu essas regras semiempiricamente, utilizando equações modeladas em equações de função de onda, para ajustar os dados experimentais para os diferentes átomos. A abordagem de Slater produz regras que fornecem aproximações úteis para a carga nuclear efetiva, que um elétron em um átomo realmente experimenta depois que a blindagem é levada em consideração. Os orbitais s e p têm maiores probabilidades próximos ao núcleo do que os orbitais d de um mesmo n , como mostrado anteriormente na Figura 2.7. Portanto, a blindagem dos elétrons $3d$ por elétrons $(3s, 3p)$ é calculada como 100% eficaz, uma contribuição de 1,00. Ao mesmo tempo, a blindagem dos elétrons $3s$ ou $3p$ por elétrons $(2s, 2p)$ é estimada como 85% eficaz, uma contribuição de 0,85, porque os orbitais $3s$ e $3p$ têm regiões de probabilidade significativa próximas do núcleo. Portanto, os elétrons nesses orbitais não são completamente blindados por elétrons $(2s, 2p)$.

Uma complicação surge em Cr ($Z = 24$) e Cu ($Z = 29$) na primeira série de transição e um número crescente de átomos com maiores números atômicos na segunda e na terceira séries de transição. Este efeito coloca um elétron extra no nível $3d$ e remove um elétron do nível $4s$. Cr, por exemplo, tem uma configuração de $[\text{Ar}] 4s^1 3d^5$, em vez de $[\text{Ar}] 4s^2 3d^4$. Tradicionalmente, esse fenômeno muitas vezes tem sido explicado como sendo consequência da “estabilidade especial dos subníveis semipreenchidos”. Os subníveis d e f semipreenchidos e preenchidos são, na verdade, bastante comuns, como mostrado na **Figura 2.11**. Uma explicação mais completa considera tanto os efeitos do aumento da carga nuclear sobre as energias dos níveis $4s$ e $3d$ e as interações entre elétrons que partilham o mesmo orbital.¹⁸ Essa abordagem requer a totalização de todas as contribuições para a energia da configuração dos elétrons, incluindo as energias coulombiana e de troca. Os resultados dos cálculos completos são compatíveis com as configurações determinadas por dados experimentais.

As regras de Slater foram refinadas para melhorar sua harmonização aos dados experimentais. Um refinamento relativamente simples se baseia nas energias de ionização para os elementos desde hidrogênio até xenônio, e fornece um procedimento de cálculo semelhante ao proposto por Slater.¹⁹ Um método mais elaborado incorpora a triagem exponencial e fornece as energias que estão mais próximas dos valores experimentais.²⁰

Outra explicação mais pictórica e que considera as interações elétron-elétron foi proposta por Rich.²¹ O pesquisador explicou as estruturas eletrônicas dos átomos, levando em conta a diferença de energia entre um elétron em um orbital e dois elétrons no mesmo orbital. Embora se considere que o orbital em si geralmente tenha apenas uma energia, a repulsão eletrostática dos dois elétrons em um orbital adiciona a energia de emparelhamento de elétrons descrita na Seção 2.2.3 como parte da regra de Hund. Podemos visualizar dois níveis de energia paralelos, cada um com elétrons de apenas um *spin*, separados pela energia de emparelhamento de elétrons, como mostrado na **Figura 2.12**.

Por exemplo, um átomo de Sc tem a configuração de valência $4s^2 3d^1$. Pela abordagem de Rich, considera-se arbitrariamente que o primeiro elétron tenha $m_s = -\frac{1}{2}$. O segundo elétron, com $m_s = +\frac{1}{2}$, concluindo a configuração $4s^2$, mas a energia total destes dois elétrons é maior que duas vezes a energia do primeiro elétron, por causa da energia coulombiana de repulsão, Π_c . Na Figura 2.12(a) Sc é mostrado como tendo três elétrons: em ordem crescente, temos $4s(m_s = -\frac{1}{2})$, $4s(m_s = +\frac{1}{2})$, e $3d(m_s = -\frac{1}{2})$. O próximo elemento, Ti, também tem um elétron em $4s$ com cada *spin* e, em seguida, dois elétrons $3d$, cada um com $m_s = -\frac{1}{2}$. Os dois elétrons $3d$, pela regra de Hund, têm *spin* paralelos.

FIGURA 2.11 Configurações eletrônicas de metais de transição, inclusive lantanídeos e actinídeos. As linhas sólidas ao redor de elementos designam os subníveis preenchidos (d^{10} ou f^{14}) ou semipreenchidos (d^5 ou f^7). As linhas tracejadas circundando os elementos designam irregularidades no preenchimento orbital sequencial, também encontradas em algumas das linhas sólidas.

Na	Mg	semipreenchido <i>d</i>										preenchido <i>d</i>		Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc 3 <i>d</i> ¹	Ti 3 <i>d</i> ²	V 3 <i>d</i> ³	Cr 3 <i>d</i> ⁵ 4 <i>s</i> ¹	Mn 3 <i>d</i> ⁵ 4 <i>s</i> ²	Fe 3 <i>d</i> ⁶	Co 3 <i>d</i> ⁷	Ni 3 <i>d</i> ⁸	Cu 3 <i>d</i> ¹⁰ 4 <i>s</i> ¹	Zn 3 <i>d</i> ¹⁰ 4 <i>s</i> ²	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
Rb	Sr	Y 4 <i>d</i> ¹	Zr 4 <i>d</i> ²	Nb 4 <i>d</i> ⁴ 5 <i>s</i> ¹	Mo 4 <i>d</i> ⁵ 5 <i>s</i> ¹	Tc 4 <i>d</i> ⁵ 5 <i>s</i> ²	Ru 4 <i>d</i> ⁷ 5 <i>s</i> ¹	Rh 4 <i>d</i> ⁸ 5 <i>s</i> ¹	Pd 4 <i>d</i> ¹⁰	Ag 4 <i>d</i> ¹⁰ 5 <i>s</i> ¹	Cd 4 <i>d</i> ¹⁰ 5 <i>s</i> ²	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
Cs	Ba	La 5 <i>d</i> ¹	* Hf 4 <i>f</i> ¹⁴ 5 <i>d</i> ²	Ta 4 <i>f</i> ¹⁴ 5 <i>d</i> ³	W 4 <i>f</i> ¹⁴ 5 <i>d</i> ⁴	Re 5 <i>d</i> ⁵ 6 <i>s</i> ²	Os 5 <i>d</i> ⁶	Ir 5 <i>d</i> ⁷	Pt 5 <i>d</i> ⁹ 6 <i>s</i> ¹	Au 5 <i>d</i> ¹⁰ 6 <i>s</i> ¹	Hg 5 <i>d</i> ¹⁰ 6 <i>s</i> ²	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
Fr	Ra	Ac 6 <i>d</i> ¹	** Rf 5 <i>f</i> ¹⁴ 6 <i>d</i> ²	Db 5 <i>f</i> ¹⁴ 6 <i>d</i> ³	Sg 5 <i>f</i> ¹⁴ 6 <i>d</i> ⁴	Bh 5 <i>f</i> ¹⁴ 6 <i>d</i> ⁵	Hs 5 <i>f</i> ¹⁴ 6 <i>d</i> ⁶	Mt 5 <i>f</i> ¹⁴ 6 <i>d</i> ⁷	Ds 6 <i>d</i> ⁹	Rg 6 <i>d</i> ¹⁰ 7 <i>s</i> ¹	Cn 6 <i>d</i> ¹⁰ 7 <i>s</i> ²		Uuq		Uuh		Uuo		

semipreenchido <i>f</i>										preenchido <i>f</i>						
* Ce 4 <i>f</i> ¹ 5 <i>d</i> ¹	Pr 4 <i>f</i> ³	Nd 4 <i>f</i> ⁴	Pm 4 <i>f</i> ⁵	Sm 4 <i>f</i> ⁶	Eu 4 <i>f</i> ⁷	Gd 4 <i>f</i> ⁷ 5 <i>d</i> ¹	Tb 4 <i>f</i> ⁹	Dy 4 <i>f</i> ¹⁰	Ho 4 <i>f</i> ¹¹	Er 4 <i>f</i> ¹²	Tm 4 <i>f</i> ¹³	Yb 4 <i>f</i> ¹⁴	Lu 4 <i>f</i> ¹⁴ 5 <i>d</i> ¹			
** Th 6 <i>d</i> ²	Pa 5 <i>f</i> ² 6 <i>d</i> ¹	U 5 <i>f</i> ³ 6 <i>d</i> ¹	Np 5 <i>f</i> ⁴ 6 <i>d</i> ¹	Pu 5 <i>f</i> ⁶	Am 5 <i>f</i> ⁷	Cm 5 <i>f</i> ⁷ 6 <i>d</i> ¹	Bk 5 <i>f</i> ⁹	Cf 5 <i>f</i> ⁹ 6 <i>d</i> ¹	Es 5 <i>f</i> ¹¹	Fm 5 <i>f</i> ¹²	Md 5 <i>f</i> ¹³	No 5 <i>f</i> ¹⁴	Lr 5 <i>f</i> ¹⁴ 6 <i>d</i> ¹			

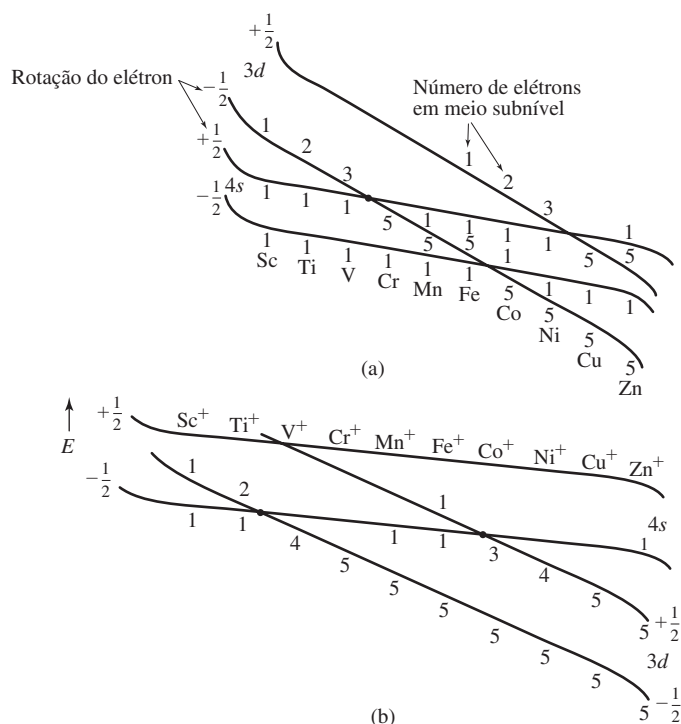


FIGURA 2.12 Níveis de energia esquemáticos para elementos de transição. (a) Interpretação esquemática da configuração eletrônica para os elementos de transição em termos de repulsão intraorbital e tendências nas energias de subnível. (b) Um esquema semelhante para íons, mostrando o desvio nos pontos de cruzamento quando da remoção de um elétron. A mudança é ainda mais pronunciada para íons metálicos, tendo cargas de 2+ ou mais. Como consequência, íons de metais de transição com cargas de 2+ ou mais não têm nenhum elétron em s, apenas elétrons em d em seus níveis mais externos. Diagramas semelhantes, embora mais complexos, podem ser traçados para os elementos de transição mais pesados e os lantanídeos. (Rich, R. L. Periodic Coorelate, 1st Ed., (c) 1965. Reimpresso e reproduzido eletronicamente com permissão de Pearson Education Inc, Upper Saddle River, NJ 07458.)

À medida que aumenta o número de prótons no núcleo, aumenta a carga nuclear efetiva para todos os elétrons e os níveis de energia apresentam redução de energia; seus elétrons tornam-se mais estáveis. A Figura 2.12 ilustra que a energia do subnível 3d diminui mais drasticamente em relação ao subnível 4s à medida que nos movimentamos pela primeira série de transição. Essa tendência mantém-se geralmente para orbitais $(n - 1)d$ e ns . Uma racionalização para esta tendência é que os orbitais com maior probabilidade de terem distâncias mais curtas do núcleo são mais estabilizados, à medida que Z aumenta em relação aos orbitais com maiores distâncias prováveis. Como os orbitais 3d têm distâncias provavelmente mais curtas do núcleo do que o orbital 4s, os orbitais 3d são mais estabilizados que o 4s, à medida que aumenta a carga nuclear.

A carga nuclear efetiva que um elétron experimenta geralmente aumenta com a redução da distância mais provável do elétron em relação ao núcleo. Esses elétrons são menos suscetíveis à blindagem por elétrons mais distantes do núcleo (por exemplo, nas regras de Slater os elétrons com maiores distâncias mais prováveis em relação ao elétron em questão não contribuem para S de modo algum). Uma vez que a distância mais provável do núcleo aumenta à medida que n aumenta (Figura 2.7), o subnível 3d em última análise estabiliza mais seus elétrons do que o orbital 4s, uma vez que Z torna-se suficientemente maior. Independentemente das energias orbitais relativas, a configuração eletrônica observada é sempre a de energia mais baixa. Os elétrons preenchem os orbitais mais baixos disponíveis, na ordem, até sua capacidade máxima, com os resultados mostrados na Figura 2.12 e na Tabela 2.7.

O diagrama esquemático na Figura 2.12 (a) mostra a ordem dos níveis de preenchimento, em ordem crescente de energia. Por exemplo, Ti tem dois elétrons em 4s, em cada nível de rotação, e dois elétrons em 3d, ambos com o mesmo *spin*. Fe tem dois elétrons em 4s, um em cada nível de rotação, cinco elétrons 3d com *spin* $-\frac{1}{2}$ e um elétron em 3d com *spin* $+\frac{1}{2}$. Para o vanádio, os primeiros dois elétrons entram nos níveis 4s, $-\frac{1}{2}$ e $4s + \frac{1}{2}$; os três próximos são todos em 3d, no nível $-\frac{1}{2}$, e o vanádio tem a configuração $4s^2 3d^3$. A linha 3d, $-\frac{1}{2}$ cruza a linha 4s, $+\frac{1}{2}$ entre V e Cr. Quando os seis elétrons do cromo são preenchidos a partir do nível mais baixo, o cromo tem a configuração $4s^1 3d^5$. Uma passagem similar confere ao cobre sua estrutura $4s^1 3d^{10}$. Esta abordagem à configuração eletrônica dos metais de transição não depende da estabilidade dos níveis semipreenchidos ou de outros fatores adicionais.

A formação de um íon positivo pela remoção de um elétron reduz a blindagem; a carga nuclear efetiva para todos os elétrons aumenta dramaticamente. Com base no efeito da distância mais provável discutido anteriormente, os orbitais $(n - 1)d$ terão menos energia que os orbitais ns no cátion, como mostrado na **Figura 2.12** (b). Como resultado, os elétrons restantes ocupam os orbitais d . Uma regra comum em química introdutória é que os elétrons com maior n – neste caso, aqueles nos orbitais s – são sempre removidos primeiro, quando são formados íons a partir de elementos de transição. Uma perspectiva talvez mais madura sobre esta ideia seja que, independentemente de quais elétrons sejam perdidos para formar um íon de metal de transição, a configuração eletrônica de menor energia do íon resultante sempre irá expor a falta do elétron no orbital ns . Este efeito é ainda mais forte para íons $2+$, onde a carga nuclear efetiva é ainda maior. *Os cátions de metais de transição não têm nenhum elétron em s , apenas elétrons d em seus níveis mais externos.*

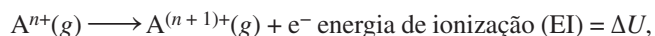
Um cruzamento de níveis similar, mas mais complexo, aparece na série dos lantanídeos e actinídeos. A explicação simples seria que esses elementos iniciariam o preenchimento dos orbitais f no lantânio (57) e no actínio (89); mas, em vez disso, esses átomos têm elétrons em d . Outros elementos nestas séries também mostram desvios em relação à sequência “normal”. Rich explicou essas situações usando diagramas semelhantes.²¹

2.3 Propriedades periódicas dos átomos

Um aspecto importante da disposição dos átomos com base nas configurações eletrônicas similares dentro da tabela periódica é que a posição de um átomo fornece informações sobre suas propriedades. Algumas dessas propriedades, e como elas variam nos períodos e grupos, serão discutidas a seguir.

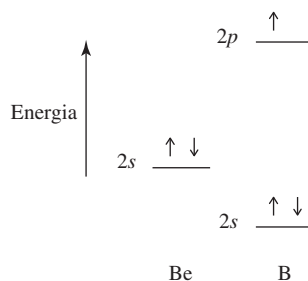
2.3.1 Energia de ionização

A energia de ionização, também conhecida como potencial de ionização, é a energia necessária para remover um elétron de um íon ou átomo gasoso:



onde $n = 0$ (primeira energia de ionização), $n = 1$ (segunda energia de ionização), e assim por diante.

Como seria esperado pelos efeitos da blindagem, a energia de ionização varia com os diferentes núcleos e diferentes números de elétrons. Tendências para as primeiras energias de ionização dos primeiros elementos da tabela periódica são mostradas na **Figura 2.13**. A tendência geral em um período é haver um aumento na energia de ionização à medida que aumenta a carga nuclear. No entanto, os valores experimentais mostram uma ruptura na tendência no segundo período, para o boro e novamente para o oxigênio. Como o boro é o primeiro átomo a ter um elétron em um orbital $2p$ de maior energia que é de certo modo blindado por elétrons de $2s$, o elétron de $2p$ do boro é mais facilmente perdido do que os elétrons de $2s$ do berílio. O boro tem a menor energia de ionização.



No quarto elétron de $2p$, no oxigênio, ocorre uma diminuição similar na energia de ionização. Nesse caso, o quarto elétron compartilha um orbital com um dos três elétrons de $2p$ anteriores ($\uparrow\downarrow \uparrow \uparrow$), e a repulsão entre os elétrons emparelhados Π_c reduz a energia necessária

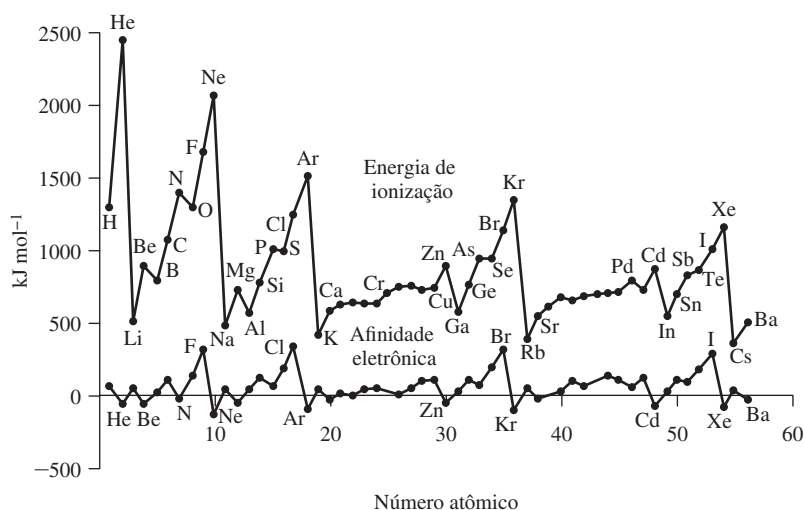


FIGURA 2.13 Energias de ionização e afinidades eletrônicas. Energia de ionização = ΔU para $M(g) \rightarrow M^+(g) + e^-$ (Dados de C. E. Moore, *Ionization Potentials and Ionization Limits, National Standards Reference Data Series*, U.S. National Bureau of Standards, Washington, DC, 1970, NSRDS-NBS 34.) Afinidade eletrônica = ΔU para $M^-(g) \rightarrow M(g) + e^-$. (Dados de H. Hotop e W. C. Lineberger, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1985, 14, 731.) Os valores numéricos estão nos Apêndices B-2 e B-3.

para remover um elétron do oxigênio. O oxigênio tem uma menor energia de ionização que o nitrogênio, que tem a configuração $2p \uparrow \uparrow \uparrow$.

Padrões semelhantes aparecem em outros períodos, por exemplo, Na até Ar e K até Kr, omitindo os metais de transição. Os metais de transição têm diferenças menos drásticas nas energias de ionização, com os efeitos da blindagem e aumento da carga nuclear mais próxima em equilíbrio.

Diminuições mais acentuadas ocorrem na energia de ionização no início de cada novo período, porque a mudança para o próximo número quântico principal requer que o novo elétron em s tenha uma energia muito maior. A máxima em gases nobres diminui com o aumento de Z , porque os elétrons mais externos estão mais distantes do núcleo nos elementos mais pesados. Em geral, as tendências caminham na direção da maior energia de ionização, da esquerda para a direita na tabela periódica (a maior alteração) e energia de ionização mais baixa de cima para baixo (uma alteração menor). As diferenças descritas no parágrafo anterior são sobrepostas a estas mudanças mais gerais.

2.3.2 Afinidade eletrônica

A afinidade eletrônica (também chamada de eletroafinidade) pode ser definida como a energia necessária para remover um elétron de um íon negativo:^{XVIII}

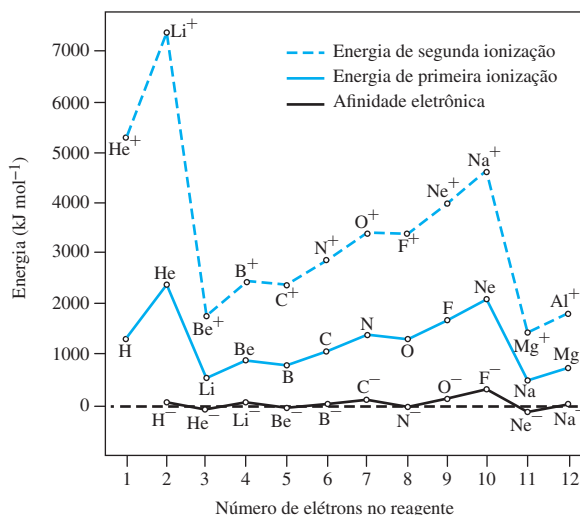


Por causa da semelhança dessa reação para a ionização de um átomo, a afinidade eletrônica é descrita algumas vezes como a *energia de ionização de ordem zero*. Esta reação é endotérmica (ΔU positivo), exceto os gases nobres e os elementos alcalinos terrosos. O padrão de afinidades eletrônicas com a mudança de Z , mostrado na Figura 2.13, é semelhante ao das energias de ionização, mas para um maior valor de Z (um elétron a mais para cada espécie) e com número absoluto muito menor. Para qualquer uma das reações, a remoção do primeiro elétron antes de uma configuração de gás nobre é fácil, então os gases nobres têm as afinidades eletrônicas mais baixas. As afinidades eletrônicas são todas muito menores do que as energias de ionização correspondentes, pois a remoção de elétrons de um íon negativo (que apresenta mais blindagem da carga nuclear) é mais fácil do que a remoção de um átomo neutro.

A comparação dos gráficos de energia de ionização e de afinidade eletrônica na Figura 2.13 mostra padrões em ziguezague similares, mas com os dois gráficos deslocados por um elemento: por exemplo, a afinidade eletrônica mostra um pico em F e um vale em Ne e a energia de ionização apresenta um pico em Ne e um vale em Na. Os padrões nestas duas grandezas podem ser observados mais facilmente traçando-se um gráfico da energia *versus* o número de elétrons em

^{XVIII} Historicamente, a definição é $-\Delta U$ para a reação inversa, com a adição de um elétron ao átomo neutro. A definição que usamos evita a mudança de sinal.

FIGURA 2.14 Primeira e segunda energia de ionização e afinidades eletrônicas (©2003 Beth Abdella e Gary Miessler, reproduzido com permissão).



cada reagente, conforme mostrado na **Figura 2.14** para a afinidade eletrônica e a primeira e a segunda energias de ionização.

Os picos e vales são correspondentes para todos os três gráficos porque coincidem com a configuração eletrônica – por exemplo, há picos em 10 elétrons e vales em 11 elétrons. Em 10 elétrons, todas as três espécies reagentes (F^- , Ne e Na^+) têm configurações $1s^2 2s^2 2p^6$ idênticas. Estas, por definição, são espécies isoeletrônicas. A energia relativamente alta necessária para remover um elétron destas configurações é típica para as configurações em que os níveis de elétrons estão completos. O próximo elétron, em uma configuração de 11 elétrons, é o primeiro a ocupar um orbital $3s$ de maior energia e é muito mais facilmente perdido, fornecendo um vale em cada gráfico, correspondente à remoção de um elétron da espécie de 11 elétrons Ne^- , Na e Mg^+ .

EXERCÍCIO 2.8

Explique por que todos os três gráficos na Figura 2.14 têm máximas em 4 elétrons e mínimas em 5 elétrons.

2.3.3 Raios covalentes e iônicos

Os tamanhos dos átomos e íons também estão relacionados com as energias de ionização e as afinidades eletrônicas. À medida que a carga nuclear aumenta, os elétrons são puxados para o centro do átomo e o tamanho dos orbitais diminui. Por outro lado, à medida que a carga nuclear aumenta, mais elétrons são adicionados ao átomo, e sua repulsão mútua mantém o maior tamanho dos orbitais externos. A interação desses dois efeitos, o aumento da carga nuclear e o aumento do número de elétrons, resulta em uma diminuição gradual no tamanho atômico em cada período. A **Tabela 2.8** mostra os raios covalentes apolares, com base nas distâncias de ligação em moléculas apolares. Existem outras medidas do tamanho atômico, como o raio de van der Waals, em que as colisões com outros átomos são usadas para definir o tamanho. É difícil obter dados consistentes a partir dessa medida, porque a polaridade, a estrutura química e o estado físico das moléculas mudam drasticamente de um composto para outro. Os números mostrados aqui são suficientes para uma comparação geral de elementos diferentes.

Há desafios similares em determinar o tamanho dos íons. Como os íons estáveis de elementos diferentes têm cargas diferentes e diferentes números de elétrons, bem como estruturas cristalinas diferentes para seus compostos, é difícil encontrar um conjunto de números adequado para comparação. Dados anteriores baseavam-se na abordagem de Pauling, em que a relação entre os raios dos íons isoeletrônicos era considerada igual à relação entre suas cargas nucleares efetivas. Cálculos mais recentes são baseados em uma série de considerações, incluindo mapas de densidade eletrônica obtidos a partir de dados radiográficos que mostram cátions maiores e ânions

TABELA 2.8 Raios de ligações covalentes apolares (pm)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H 32																	He 31
Li 123	Be 89											B 82	C 77	N 75	O 73	F 71	Ne 69
Na 154	Mg 136											Al 118	Si 111	P 106	S 102	Cl 99	Ar 98
K 203	Ca 174	Sc 144	Ti 132	V 122	Cr 118	Mn 117	Fe 117	Co 116	Ni 115	Cu 117	Zn 125	Ga 126	Ge 122	As 120	Se 117	Br 114	Kr 111
Rb 216	Sr 191	Y 162	Zr 145	Nb 134	Mo 130	Tc 127	Ru 125	Rh 125	Pd 128	Ag 134	Cd 148	In 144	Sn 140	Sb 140	Te 136	I 133	Xe 126
Cs 235	Ba 198	La 169	Hf 144	Ta 134	W 130	Re 128	Os 126	Ir 127	Pt 130	Au 134	Hg 149	Tl 148	Pb 147	Bi 146	Po (146)	At (145)	Ra

Fonte: dados de R. T. Sanderson, *Inorganic Chemistry*, Reinhold, New York, 1967, p. 74; e E. C. M. Chen, J. G. Dojahn, W. E. Wentworth, *J. Phys. Chem. A*, **1997**, 101, 3088.

TABELA 2.9 Raios do cristal para íons selecionados

	Z	Elemento	Raio (pm)
<i>Íons de metais alcalinos</i>	3	Li ⁺	90
	11	Na ⁺	116
	19	K ⁺	152
	37	Rb ⁺	166
	55	Cs ⁺	181
<i>Íons de metais alcalino-terrosos</i>	4	Be ²⁺	59
	12	Mg ²⁺	86
	20	Ca ²⁺	114
	38	Sr ²⁺	132
	56	Ba ²⁺	149
<i>Outros cátions</i>	13	Al ³⁺	68
	30	Zn ²⁺	88
<i>Íons de haletos</i>	9	F ⁻	119
	17	Cl ⁻	167
	35	Br ⁻	182
	53	I ⁻	206
<i>Outros ânions</i>	8	O ²⁻	126
	16	S ²⁻	170

Fonte: dados de R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **1976**, A32, 751 para íons com número de coordenação seis. Uma lista mais completa está no Apêndice B-1.

menores do que os encontrados anteriormente. Os elementos na **Tabela 2.9** e no Apêndice B-1 foram chamados “raios cristalinos” de Shannon²² e são geralmente diferentes dos valores mais antigos dos “raios iônicos” em até +14 pm para cátions e -14 pm para ânions, e foram revistos para acomodar as medições mais recentes. Os raios apresentados na Tabela 2.9 e no Apêndice B-1

podem ser usados para uma estimativa grosseira do empacotamento de íons em cristais e para outros cálculos, desde que não nos esqueçamos da natureza “híbrida” dos átomos e íons.

Os fatores que influenciam o tamanho iônico incluem o número de coordenação do íon, o caráter covalente da ligação, as distorções das geometrias do cristal regular e a deslocalização de elétrons (caráter metálico ou semicondutor, descrito no capítulo 7). O raio do ânion é também influenciado pelo tamanho e pela carga do cátion. Por outro lado, o ânion exerce uma influência menor sobre o raio do cátion.²³ A tabela que está no Apêndice B-1 mostra o efeito do número de coordenação.

Os valores na **Tabela 2.10** mostram que os ânions são geralmente maiores que os cátions com números semelhantes de elétrons. O raio diminui à medida que aumenta a carga nuclear, para íons com a mesma estrutura eletrônica, com a carga exercendo um efeito forte, por exemplo, na série de cátions Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} . Dentro de um grupo, o raio iônico aumenta à medida que Z aumenta, devido ao maior número de elétrons nos íons e, para o mesmo elemento, o raio diminui com o aumento da carga sobre o cátion. Exemplos dessas tendências são mostrados nas Tabelas 2.10, 2.11 e 2.12.

TABELA 2.10 Raio do cristal e carga nuclear

Íon	Prótons	Elétrons	Raio (pm)
O^{2-}	8	10	126
F^-	9	10	119
Na^+	11	10	116
Mg^{2+}	12	10	86
Al^{3+}	13	10	68

TABELA 2.11 Raio do cristal e o número total de elétrons

Íon	Prótons	Elétrons	Raio (pm)
O^{2-}	8	10	126
S^{2-}	16	18	170
Se^{2-}	34	36	184
Te^{2-}	52	54	207

TABELA 2.12 Raio do cristal e carga iônica

Íon	Prótons	Elétrons	Raio (pm)
Ti^{2+}	22	20	100
Ti^{3+}	22	19	81
Ti^{4+}	22	18	75

Referências

1. John Dalton, *A New System of Chemical Philosophy*, 1808; reimpresso com uma introdução de Alexander Joseph, Peter Owen Limited, London, 1965.
2. Ibid., p. 113.
3. Ibid., p. 133.
4. J. R. Partington, *A Short History of Chemistry*, 3rd ed., Macmillan, London, 1957; reimpresso, 1960, Harper & Row, New York, p. 255.
5. Ibid., pp. 256–258.
6. D. I. Mendeleev, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, **1869**, i, 60.
7. L. Meyer, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **1870**, Suppl. vii, 354.
8. N. Bohr, *Philos. Mag.*, **1913**, 26, 1.
9. G. Herzberg, *Atomic Spectra and Atomic Structure*, 2nd ed., Dover Publications, New York, 1994, p. 18.
10. L. de Broglie, *Philos. Mag.*, **1924**, 47, 446; *Ann. Phys. Paris*, **1925**, 3, 22.
11. W. Heisenberg, *Z. Phys.*, **1927**, 43, 172.
12. Ralchenko, Yu., Kramida, A.E., Reader, J., e NIST ASD Team (2011). *NIST Atomic Spectra Database* (ver. 4.1.0), [Online]. Disponível em: <<http://physics.nist.gov/asd>>. Acesso em: 21 ago. 2012. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.

13. E. Schrödinger, *Ann. Phys. (Leipzig)*, **1926**, 79, 361, 489, 734; **1926**, 80, 437; **1926**, 81, 109; *Naturwissenschaften*, **1926**, 14, 664; *Phys. Rev.*, **1926**, 28, 1049.
14. R. E. Powell, *J. Chem. Educ.*, **1968**, 45, 45.
15. W. Pauli, *Z. Physik*, **1925**, 31, 765.
16. F. Hund, *Z. Physik*, **1925**, 33, 345.
17. J.C. Slater, *Phys. Rev.*, **1930**, 36, 57.
18. L. G. Vanquickenborne, K. Pierloot, D. Devoghel, *J. Chem. Ed.*, 1994, 71, 468.
19. J. L. Reed, *J. Chem. Educ.*, **1999**, 76, 802.
20. W. Eek, S. Nordholm, G. B. Bacskay, *Chem. Educator*, **2006**, 11, 235.
21. R. L. Rich, *Periodic Correlations*, W. A. Benjamin, Menlo Park, CA, 1965, pp. 9–11.
22. R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.*, **1976**, A32, 751.
23. O. Johnson, *Inorg. Chem.*, **1973**, 12, 780.

Referências gerais

Informações adicionais sobre a história da teoria atômica podem ser encontradas em J. R. Partington, *A Short History of Chemistry*, 3rd ed., Macmillan, London, 1957, reimpresso por Harper & Row, New York, 1960, e no *Journal of Chemical Education*.

Para uma introdução à teoria atômica e orbitais, consulte V. M. S. Gil, *Orbitals in Chemistry: A Modern Guide for Students*, Cambridge University Press, Cambridge, 2000, UK, pp. 1–69.

Um tratamento mais aprofundado da estrutura eletrônica dos átomos encontra-se em M. Gerloch, *Orbitals, Terms, and States*, John Wiley & Sons, New York, 1986. Muitos sites da Internet fornecem imagens de orbitais atômicos, suas equações de onda, comportamento nodal e outras características. Dois exemplos são <<http://www.orbitals.com>> e <<http://winter.group.shef.ac.uk/orbitron>> (em inglês).

Problemas

- 2.1 Determinar o comprimento de onda de Broglie de
 - a. um elétron movendo-se em 1/10 da velocidade da luz.
 - b. um Frisbee de 400g movendo-se a 10 km/h.
 - c. uma bola de boliche de 3,6 kg descendo uma alameda, rolando com velocidade de 2,0 m/s.
 - d. um beija-flor de 13,7 g voando a uma velocidade de 50 km/h.
- 2.2 Usando a equação $E = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n_h^2} \right)$, determine as energias e os comprimentos de onda das bandas de emissão visíveis no espectro atômico do hidrogênio decorrentes de $n_h = 4, 5$ e 6. (A linha vermelha, correspondente a $n_h = 3$, foi calculada no Exercício 2.1.)
- 2.3 A transição do nível $n = 7$ para $n = 2$ do átomo de hidrogênio é acompanhada pela emissão de radiação ligeiramente além do alcance da percepção humana, na região ultravioleta. Determine o comprimento de onda e a energia.
- 2.4 As emissões são observadas em comprimentos de onda de 383,65 e 379,90 nm para transições de estados excitados do átomo de hidrogênio para o estado $n = 2$. Determinar os números quânticos n_h para essas emissões.
- 2.5 Qual é a menor quantidade de energia que pode ser emitida por um elétron excitado de um átomo de hidrogênio, caindo de um estado excitado diretamente para o estado $n = 3$? Qual é o número quântico n para o estado excitado? Os seres humanos não podem detectar visualmente os fótons emitidos neste processo. Por que não?
- 2.6 Os espectros de emissão de átomo de hidrogênio medidos a partir da coroa solar indicaram que o orbital 4s mede $102823,8530211 \text{ cm}^{-1}$ e o orbital 3s mede $97492,221701 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente, acima do estado fundamental de 1s. (Estas energias têm incertezas minúsculas e podem ser tratadas como números exatos para esse problema.) Calcule a diferença de energia (J) entre esses níveis com base nestes dados e compare essa diferença àquela obtida pela equação de Balmer na Seção 2.1.2. Com que precisão a equação de Balmer funciona para o hidrogênio? (Dados de Y. Ralchenko, A. E. Kramida, J. Reader e NIST ASD Team (2011)). NIST Atomic Spectra Database (ver. 4.1.0), [Online]. Disponível em: <<http://physics.nist.gov/asd>>. Acesso em: 18 jan. 2012. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.)
- 2.7 A equação constante de Rydberg tem dois termos que variam dependendo da espécie considerada, a massa reduzida do conjunto elétron/núcleo e a carga do núcleo (Z).
 - a. Determine a relação aproximada entre as constantes de Rydberg para os isoeletrônicos He^+ (considere o isótopo de hélio-4 mais abundante) e H. As massas dos elétrons, prótons, e do núcleo de He^+ (He^{2+} é uma partícula α) são dadas na contracapa interna deste livro.
 - b. Use essa relação para calcular uma constante de Rydberg aproximada (J) para He^+ . A diferença entre os orbitais 2s e 1s de He^+ foi relatada como $329179,76197(20) \text{ cm}^{-1}$. Calcular a constante de Rydberg do He^+ a partir dessa linha espectral, para comparação com o valor obtido em b. (Dados da mesma referência como no Problema 2.6.)
- 2.8 Neste capítulo, foram omitidos os detalhes das várias etapas no modelo de partícula em uma caixa. Elabore os detalhes das etapas a seguir:
 - a. Demonstre que, se $\Psi = A \sin rx + B \cos sx$ (A, B, r e s são constantes) é uma solução para a equação de onda para a caixa unidimensional, então

$$r = s = \sqrt{2mE} \left(\frac{2\pi}{h} \right)$$
 - b. Demonstre que, se $\Psi = A \sin rx$, as condições limiares ($\Psi = 0$ quando $x = 0$ e $x = a$) requerem que $r = \pm \frac{n\pi}{a}$, onde n = qualquer número inteiro diferente de zero.
 - c. Demonstre que, se $r = \pm \frac{n\pi}{a}$, os níveis de energia da partícula são dadas por $E = \frac{n^2 h^2}{8ma^2}$.
 - d. Demonstre que, substituindo o valor de r dado na parte c na $\Psi = A \sin rx$ e aplicando a exigência de normalização teremos $A = \sqrt{2/a}$.
- 2.9 Para os orbitais atômicos hidrogenoides $3p_z$ e $4d_{xz}$, faça uma representação esquemática de:
 - a. Função radial R
 - b. Função de probabilidade radial $a_0 r^2 R^2$.
 - c. Mapas de contorno da densidade eletrônica.

2.10 Repita o exercício do problema 2.9 para os orbitais $4s$ e $5d_{x^2-y^2}$.

2.11 Repita o exercício do problema 2.9, para os orbitais $5s$ e $4d_{z^2}$.

2.12 O orbital $4f_{z(x^2-y^2)}$ tem a função angular $Y = (\text{constante}) z(x^2 - y^2)/r^3$.

- Quantos nódulos radiais tem este orbital?
- Quantos nódulos angulares ele tem?
- Escreva equações para definir as superfícies angulares nodais. Que formas têm essas superfícies?
- Faça uma representação esquemática da forma do orbital e mostre todos os nódulos, radiais e angulares.

2.13 Repita o exercício do Problema 2.12, para o orbital $5f_{xyz}$, que tem $Y = (\text{constante}) xyz/r^3$.

2.14 O rótulo para um orbital f_{z^3} , como para um orbital d_{z^2} , é uma abreviação. A função angular real para este orbital é $Y = (\text{constante}) \times z(5z^2 - 3r^2)/r^3$. Repita o exercício do Problema 2.12 para um orbital $4f_{z^3}$. (Nota: lembre-se de que $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$.)

- 2.15 a.** Determine os possíveis valores para os números quânticos l e m_l para um elétron em $5d$, um elétron em $4f$ e um elétron em $7g$.
- b.** Determine os possíveis valores para todos os quatro números quânticos para um elétron em $3d$.
- c.** Que valores de m_l são possíveis para os orbitais f ?
- d.** No máximo, quantos elétrons podem ocupar um orbital $4d$?

- 2.16 a.** Quais são os valores dos números quânticos l e n para um elétron em $5d$?
- b.** No máximo, quantos elétrons um átomo pode ter em $4d$? Desses elétrons, quantos, no máximo, podem ter $m_s = -\frac{1}{2}$?
- c.** Qual é o valor do número quântico l para um elétron em $5f$? Que valores de m_l tal elétron pode ter?
- d.** Que valores do número quântico m_l são possíveis para um subnível com $l = 4$?

- 2.17 a.** No máximo, quantos elétrons em um átomo podem ter $n = 5$ e $l = 3$ simultaneamente?
- b.** Quais os possíveis valores do número quântico m_l em um elétron em $5d$?
- c.** Qual o valor do número quântico l para os orbitais p ? Para que valores de n ocorrem orbitais p ?
- d.** Qual é o número quântico l para os orbitais g ? Quantos orbitais há em um subnível g ?

2.18 Determine as energias coulombiana e de troca para os seguintes estados e determine qual estado é favorecido (tem energia mais baixa):

a. $\uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow$ e $\uparrow \downarrow \quad \uparrow \downarrow \quad \uparrow \downarrow \quad \uparrow \downarrow$

b. $\uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow$ e $\uparrow \downarrow \quad \uparrow \downarrow \quad \uparrow \downarrow \quad \uparrow \downarrow$

2.19 Dois estados excitados para uma configuração d^4 são mostrados. Qual tem maior probabilidade de ter energia menor? Explique sua escolha em termos de energias coulombiana e de troca.

W: $\uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow$
X: $\uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow \quad \downarrow$

2.20 Dois estados excitados para uma configuração d^5 são mostrados. Qual tem maior probabilidade de ter energia menor? Por quê? Explique sua escolha em termos de energias coulombiana e de troca.

Y: $\uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow \quad \downarrow \quad \downarrow$
Z: $\uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow \quad \downarrow$

2.21 Que estados são possíveis para uma configuração d^3 ? Determine as energias coulombiana e de troca de cada um e classifique os estados em termos de energia relativa.

2.22 Forneça explicações para os seguintes fenômenos:

- A configuração eletrônica de Cr é $[\text{Ar}] 4s^1 3d^5$, em vez de $[\text{Ar}] 4s^2 3d^4$.
- A configuração eletrônica de Ti é $[\text{Ar}] 4s^2 3d^2$, mas a de Cr^{2+} é $[\text{Ar}] 3d^4$.

2.23 Dê a configuração eletrônica para os seguintes:

- V
- Br
- Ru^{3+}
- Hg^{2+}
- Sb

2.24 Predizer a configuração eletrônica dos ânions metálicos a seguir:

- Rb^-
- Pt^{2-} (Ver: A. Karbov, J. Nuss, U. Weding, M. Jansen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42, 4818.)

2.25 Os gráficos de probabilidade radial elucidam questões sobre blindagem e carga nuclear efetiva. Interprete as funções de probabilidade radial na Figura 2.7 para explicar por que a ordem geral de preenchimento dos orbitais é $n = 1$, seguido por $n = 2$, seguido de $n = 3$. Interprete os gráficos de $3s$, $3p$ e $3d$ para explicar a ordem de preenchimento para esses orbitais.

2.26 Explique resumidamente os itens a seguir, com base nas configurações eletrônicas:

- O flúor forma um íon com carga 1^- .
- O íon mais comumente formado por zinco tem uma carga 2^+ .
- A configuração eletrônica do átomo de molibdênio é $[\text{Kr}] 5s^1 4d^5$, em vez de $[\text{Kr}] 5s^2 4d^4$.

2.27 Explique resumidamente os itens a seguir, com base nas configurações eletrônicas:

- O íon mais comumente formado pela prata tem uma carga 1^+ .
- Cm tem a configuração do elétron mais externo $s^2 d^1 f^7$ ao invés de $s^2 f^8$.
- Sn muitas vezes forma um íon com uma carga de 2^+ (o íon estanoso).

2.28 a. Qual íon com carga 2^+ tem dois elétrons em $3d$? Qual tem oito elétrons em $3d$?

- b.** Qual é a configuração mais provável para Mn^{2+} : $[\text{Ar}] 4s^2 3d^3$ ou $[\text{Ar}] 3d^5$?

2.29 Usando as regras de Slater, determinar Z^* para

- um elétron em $3p$ em P, S, Cl e Ar. O valor calculado de Z^* é compatível com os tamanhos relativos destes átomos?
- um elétron em $2p$ em O^{2-} , F^- , Na^+ e Mg^{2+} . O valor calculado de Z^* é compatível com os tamanhos relativos destes íons?
- um elétron em $4s$ e um em $3d$ de Cu. Que tipo de elétron é mais susceptível de ser perdido quando o cobre forma um íon positivo?
- um elétron em $4f$ de Ce, Pr e Nd. Há uma diminuição no tamanho, comumente conhecida como a contração dos lantanídeos, com o aumento do número atômico nos lantanídeos. Seus valores de Z^* são compatíveis com esta tendência?

2.30 Um cálculo de amostra neste capítulo demonstrou que, de acordo com as regras de Slater, um elétron em $3d$ de níquel tem uma carga nuclear efetiva maior do que um elétron em $4s$.

Isso também é verdadeiro para os primeiros metais de transição da primeira linha? Usando as regras de Slater, calcule S e Z^* para elétrons em $4s$ e $3d$ de Sc e Ti e comente as semelhanças ou diferenças com Ni.

2.31 As energias de ionização devem depender da carga nuclear efetiva que mantém os elétrons no átomo. Calcule Z^* (regras de Slater) para N, P e As. Suas energias de ionização parecem corresponder a estas cargas nucleares efetivas? Caso contrário, que outros fatores influenciam as energias de ionização?

2.32 Prepare um diagrama como o da Figura 2.12 (a) para o quinto período da tabela periódica, elementos Zr a Pd. As configurações na Tabela 2.7 podem ser usadas para determinar os pontos de cruzamento das linhas. É possível traçar um diagrama que seja completamente compatível com as configurações na tabela?

2.33 Por que as energias de ionização dos metais alcalinos se situam na ordem $\text{Li} > \text{Na} > \text{K} > \text{Rb}$?

2.34 Tanto a segunda ionização do carbono ($\text{C}^+ \longrightarrow \text{C}^{2+} + \text{e}^-$) quanto a primeira ionização do boro ($\text{B} \longrightarrow \text{B}^+ + \text{e}^-$) se encaixam a reações $1s^2 2s^2 2p^1 \longrightarrow 1s^2 2s^2 + \text{e}^-$. Compare as duas energias de ionização (24,383 eV e 8,298 eV, respectivamente) e a carga nuclear efetiva Z^* . Trata-se de uma explicação adequada para a diferença entre as energias de ionização? Caso não seja, sugira outros fatores.

2.35 Explique por que todos os três gráficos na Figura 2.14 têm máximas em 4 elétrons e mínimas em 5 elétrons.

2.36 a. Para um gráfico da energia da terceira ionização em função do número atômico, preveja as posições dos picos e vales para elementos com número atômico até 12. Compare as posições destes picos e vales com as energias da primeira ionização, mostradas na Figura 2.13.

b. Como um gráfico das energias de terceira ionização em função do número de elétrons no reagente pode ser comparado com outros gráficos mostrados na Figura 2.14? Explique resumidamente.

2.37 A segunda energia de ionização envolve a remoção de um elétron de um íon de carga positiva na fase gasosa (consulte o problema anterior). Como seria um gráfico da energia da segunda ionização em função do número atômico para os elementos hélio até neônio se comparado com o gráfico da energia de primeira ionização na Figura 2.13? Seja específico ao comparar as posições dos picos e dos vales.

2.38 Em cada um dos pares a seguir, escolha o elemento com a maior energia de ionização e explique sua opção.

- Fe, Ru
- P, S
- K, Br
- C, N
- Cd, In
- Cl, F

2.39 Com base na configuração eletrônica, explique por que

- o enxofre tem uma menor afinidade eletrônica do que o cloro.
- o iodo tem uma menor afinidade eletrônica do que o bromo.
- o boro tem uma energia de ionização menor do que o berílio.
- o enxofre tem uma menor energia de ionização do que o fósforo.

2.40 a. O gráfico da energia de ionização em função do número atômico para os elementos Na até Ar (Figura 2.13) mostra máximas em Mg e P e mínimas em Al e S. Explique estas máximas e mínimas.

b. O gráfico da afinidade eletrônica em função do número atômico para os elementos Na até Ar (Figura 2.13) também mostra as máximas e mínimas, mas desviado em um elemento em comparação com o gráfico de energia de ionização. Por que as máximas e mínimas estão deslocadas desta forma?

2.41 A energia da segunda ionização de He é exatamente quase quatro vezes maior que a energia de ionização de H, e a energia da terceira ionização do Li é quase exatamente nove vezes a energia de ionização de H:

EI (MJ mol ⁻¹)	
$\text{H(g)} \longrightarrow \text{H}^+(\text{g}) + \text{e}^-$	1,3120
$\text{He}^+(\text{g}) \longrightarrow \text{He}^{2+}(\text{g}) + \text{e}^-$	5,2504
$\text{Li}^{2+}(\text{g}) \longrightarrow \text{Li}^{3+}(\text{g}) + \text{e}^-$	11,8149

Explique essa tendência com base na equação de Bohr para os níveis de energia dos sistemas com elétron único.

2.42 O tamanho dos átomos de metais de transição diminui levemente, da esquerda para a direita na tabela periódica. Que fatores devem ser considerados para explicar esta diminuição? Em especial, por que o tamanho diminui, e por que a diminuição é tão gradual?

2.43 Prever o maior e o menor raios em cada série e justificar suas escolhas:

- Se^{2-} Br^- Rb^+ Sr^{2+}
- Y^{3+} Zr^{4+} Nb^{5+}
- Co^{4+} Co^{3+} Co^{2+} Co

2.44 Selecione a melhor opção e indique resumidamente a justificativa para cada escolha:

- Maior raio: Na^+ Ne F^-
- Maior volume: S^{2-} Se^{2-} Te^{2-}
- Maior energia de ionização:
 Na Mg Al
- Maior energia necessária para remover um elétron:
 Fe Fe^{2+} Fe^{3+}
- Maior afinidade eletrônica:
 O F Ne

2.45 Selecionar a melhor opção e indicar resumidamente a justificativa para sua escolha:

- Menor raio: Sc Ti V
- Maior volume: S^{2-} Ar Ca^{2+}
- Menor energia de ionização:
 K Rb Cs
- Maior afinidade eletrônica:
 Cl Br I
- Maior energia necessária para remover um elétron:
 Cu Cu^+ Cu^{2+}

2.46 Existem diversos *sites* na internet que mostram os orbitais atômicos. Use um buscador para encontrar um conjunto completo dos orbitais f .

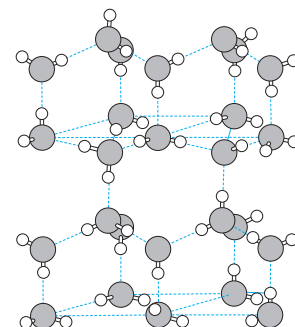
- Quantos orbitais há em um conjunto (por exemplo, um conjunto de orbitais $4f$)?
- Descreva os nódulos angulares dos orbitais.

- c. Observe o que acontece com o número de nódulos radiais com o aumento do número quântico principal.
- d. Inclua o endereço do *site* que você usou para cada um, com os esboços ou as imagens impressas dos orbitais. (Dois sites

úteis sobre este tema são: <orbitals.com> e <winter.group.shef.ac.uk/orbitron>, em inglês.)

- 2.47** Repita o exercício do Problema 2.46, desta vez para um conjunto de orbitais *g*.

Teoria das ligações



Voltemo-nos agora para o uso da mecânica quântica e sua descrição do átomo para uma descrição elementar das moléculas. Embora a maior parte de nossa discussão da ligação química use a aproximação orbital molecular, métodos menos rigorosos que fornecem imagens aproximadas das formas e das polaridades das moléculas também são úteis. Este capítulo apresenta uma visão geral das estruturas de pontos de Lewis, repulsão de par de elétrons da camada de valência (RPECV) e tópicos relacionados. Descrições de orbitais moleculares de algumas das mesmas moléculas serão apresentadas no Capítulo 5 e em capítulos posteriores. As ideias do presente capítulo fornecem um ponto de partida para um tratamento mais moderno.

Em última análise, qualquer descrição da ligação deve ser consistente com os dados experimentais sobre os comprimentos das ligações, ângulos das ligações e forças de ligação. Ângulos e distâncias mais frequentemente são determinados por métodos de difração (cristalografia de raios X, difração de elétrons, difração de nêutrons) ou espectroscopia (micro-ondas, luz infravermelha). Para muitas moléculas, há um consenso sobre a natureza da ligação, apesar de existirem formas alternativas para descrevê-la. Para outras, há uma diferença de opinião considerável sobre a melhor maneira de descrever a ligação. Neste capítulo e no Capítulo 5, descreveremos algumas abordagens qualitativas úteis, incluindo alguns pontos de vista opostos.

3.1 Diagramas de elétron-ponto de Lewis

Os diagramas de elétron-ponto de Lewis, embora mais simplificados, fornecem um bom ponto de partida para analisar a ligação em moléculas. O crédito para seu uso inicial vai para G. N. Lewis,¹ um químico norte-americano que contribuiu muito para a compreensão da termodinâmica e da química das ligações no início do século XX. Nos diagramas de Lewis, ligações entre dois átomos ocorrem quando eles compartilham um ou mais pares de elétrons. Além disso, algumas moléculas têm pares não ligantes, também chamados de *pares isolados*, dos elétrons nos átomos. Esses elétrons contribuem para a forma e a reatividade da molécula, mas não ligam diretamente os átomos uns aos outros. A maioria das estruturas de Lewis baseia-se no conceito que oito elétrons de valência, correspondentes aos elétrons dos orbitais *s* e *p* da **camada de valência**, formam um arranjo particularmente estável, assim como os gases nobres com configurações s^2p^6 . Uma exceção é o hidrogênio, que é estável com dois elétrons de valência. Além disso, algumas moléculas requerem mais do que oito elétrons em torno de um determinado átomo central, e algumas moléculas requerem menos de oito elétrons.

Moléculas simples como a da água seguem a **regra do octeto**, em que oito elétrons rodeiam o átomo central. Cada átomo de hidrogênio compartilha dois elétrons com o oxigênio, formando a estrutura familiar com duas ligações; o átomo de O acomoda dois pares ligantes e dois pares isolados:¹



¹ Veremos no Capítulo 5 que o tratamento da água por meio da teoria dos orbitais moleculares resulta em uma estrutura eletrônica em que cada um desses pares de elétron tem uma energia única. Esse modelo é apoiado por evidências espectroscópicas e indica uma limitação do modelo de Lewis.

Considera-se que os elétrons compartilhados contribuem para a condição eletrônica de ambos os átomos envolvidos. Assim, os pares de elétrons compartilhados por H e O na molécula de água são contados em direção tanto ao requisito de 8 elétrons do oxigênio quanto para a exigência de 2 elétrons do hidrogênio.

O modelo de Lewis define ligações duplas como aquelas que contêm 4 elétrons e ligações triplas como as com 6 elétrons:



3.1.1 Ressonância

Em muitas estruturas de Lewis, a escolha de quais átomos estão conectados por ligações múltiplas é arbitrária. Quando locais alternativos para ligações simples e ligações múltiplas são possíveis com todos dentro das estruturas de Lewis válidas, deve ser desenhada uma estrutura demonstrando cada opção. Por exemplo, três desenhos (estruturas de ressonância) de CO_3^{2-} são necessários (Figura 3.1) para mostrar a dupla ligação em cada uma das três possíveis posições do C—O. De fato, evidências experimentais mostram que todas as três ligações C—O são equivalentes, com comprimentos de ligação (129 pm) entre distâncias de ligação dupla e ligação simples típicas do C—O (116 pm e 143 pm, respectivamente). Todos os três desenhos são necessários para descrever a estrutura, com cada desenho contribuindo igualmente para descrever a ligação no íon real. Isto é chamado de **ressonância**. Há mais de uma maneira em que os elétrons de valência podem ser colocados em uma estrutura de Lewis. Observe que, em estruturas de ressonância, como as mostradas para CO_3^{2-} na Figura 3.1, os elétrons são organizados de forma diferente, mas os núcleos permanecem em posições fixas.

As espécies CO_3^{2-} e NO_3^- têm o mesmo número de elétrons (ou seja, são **isoeletrônicas**) e usam os mesmos orbitais para a ligação. Seus diagramas de Lewis são idênticos, exceto pela identidade e a variação de forma (Seção 3.1.3) do átomo central.

Quando uma molécula possui várias estruturas de ressonância, sua energia total eletrônica é menor, tornando-se mais estável. Assim como os níveis de energia de uma partícula em uma caixa são reduzidos, tornando a caixa maior, os níveis de energia eletrônicos dos elétrons ligantes são reduzidos quando os elétrons podem ocupar um espaço maior. A descrição de orbital molecular desse efeito é apresentada no Capítulo 5.

3.1.2 Expansão da regra do octeto

Quando for impossível desenhar uma estrutura compatível com a regra do octeto, uma vez que os elétrons de valência adicionais ainda precisam ser atribuídos após a regra do octeto ser satisfeita em todos os átomos, é necessário aumentar o número de elétrons em torno do átomo central. Uma opção limitada aos elementos do terceiro período e de períodos maiores é usar orbitais *d* para esta expansão, embora as pesquisas teóricas sugiram que a expansão além dos orbitais *s* e *p* é desnecessária para a maioria das moléculas do grupo principal.² Na maioria dos casos, dois ou quatro elétrons adicionais completarão a ligação, contudo podem ser adicionados mais se necessário. Por exemplo, 10 elétrons são necessários em torno do cloro em ClF_3 , e 12 em torno do enxofre em SF_6 (Figura 3.2). O aumento do número de elétrons é frequentemente descrito como um *nível expandido* ou uma *contagem de elétrons expandida*. O termo **hipervalente** é usado para descrever os átomos centrais que têm contagens de elétrons maiores do que a exigência habitual do átomo.

Há exemplos com ainda mais elétrons em torno do átomo central, como IF_7 (14 elétrons), $[\text{TaF}_8]^{3-}$ (16 elétrons) e $[\text{XeF}_8]^{2-}$ (18 elétrons). Raramente há mais de 18 elétrons (2 para orbitais *s*, 6 para *p* e 10 para *d*) em torno de um único átomo na metade superior da tabela periódica, e a aglomeração dos átomos externos geralmente mantém o número abaixo disso, mesmo para os átomos mais pesados que possuem orbitais *f* energeticamente disponíveis.

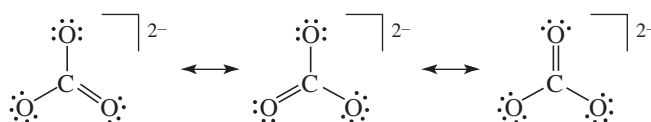


FIGURA 3.1 Diagramas de Lewis para CO_3^{2-} .

3.1.3 Carga formal

Carga formal é a carga eletrônica aparente de cada átomo em uma molécula, com base na estrutura de elétron-ponto. As cargas formais ajudam a avaliar as estruturas de ressonância e a geometria molecular, e são apresentadas aqui como um método simplificado de descrever as estruturas, assim como o modelo de Bohr é um método simples de descrever as configurações eletrônicas em átomos. Ambos os métodos têm limitações, e outras abordagens são mais precisas, mas eles podem ser úteis desde que suas imperfeições sejam lembradas.

A carga formal pode ajudar na eliminação de estruturas de ressonância que contribuem muito pouco para o estado fundamental eletrônico da molécula e, em alguns casos, sugerindo múltiplas ligações além daquelas exigidas pela regra do octeto. É essencial, entretanto, lembrar que a carga formal é apenas uma ferramenta para avaliar as estruturas de Lewis, não é uma medida de qualquer carga real dos átomos. O número de elétrons de valência disponíveis em um átomo livre de um elemento menos o total para esse átomo na molécula – determinado pela contagem de pares isolados como dois elétrons e pares ligantes como um elétron, atribuído a cada átomo – é a carga formal sobre o átomo:

$$\text{Carga formal} = \left(\begin{array}{c} \text{número de elétrons de} \\ \text{valência em um átomo} \\ \text{livre do elemento} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{número de elétrons não} \\ \text{compartilhados no átomo} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{Número de} \\ \text{ligações ao átomo} \end{array} \right)$$

Além disso,

$$\text{Carga na molécula ou íon} = \text{soma das cargas formais}$$

Estruturas de ressonância que contribuem mais para o estado fundamental eletrônico das espécies geralmente (a) têm magnitudes menores de cargas formais, (b) colocam as cargas formais negativas sobre elementos mais eletronegativos (na parte superior direita da tabela periódica) e (c) têm menor separação de cargas. Três exemplos: SCN^- , OCN^- e CNO^- ilustram o uso de cargas formais para descrever estruturas eletrônicas.

EXEMPLO 3.1

SCN^-

No íon tiocianato, SCN^- , três estruturas de ressonância são consistentes com o método de elétron-ponto, como mostrado na [Figura 3.3](#). A estrutura A tem apenas uma carga formal negativa no átomo de nitrogênio, o átomo mais eletronegativo do íon. A estrutura B tem uma única carga negativa em S, que é menos eletronegativo do que N. A estrutura C tem cargas de 2– em N e 1+ em S, compatível com a eletronegatividade relativa destes átomos, mas também tem uma carga 2– de grande magnitude e uma separação de carga maior do que as outras estruturas. Portanto, estas estruturas levam à previsão de que a estrutura A contribui mais para o estado fundamental eletrônico de SCN^- , a estrutura B contribui com um valor intermediário, e qualquer contribuição de C é menor ao descrever o estado fundamental eletrônico de SCN^- .

Os comprimentos de ligação na [Tabela 3.1](#) são de certo modo compatíveis com essa conclusão, com comprimentos de ligação de SCN^- entre os das estruturas A e B. A protonação do íon forma HNCS , consistente com uma carga negativa no N de SCN^- . Os comprimentos de ligação em HNCS são próximos das ligações duplas, compatíveis com a estrutura $\text{H}-\text{N}=\text{C}=\text{S}$.

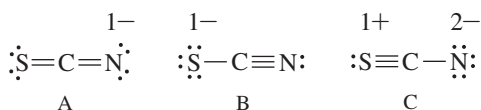


FIGURA 3.3 Estruturas de ressonância do tiocianato SCN^- .

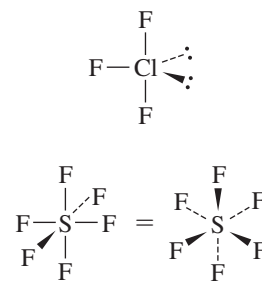


FIGURA 3.2 Estruturas de ClF_3 e SF_6 .

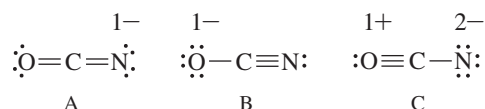
TABELA 3.1 Tabela de comprimentos de ligação S—C e C—N (pm)

	S—C	C—N
SCN [−] (em NaSCN)	165	118
HNCS	156	122
Ligações simples	181	147
Ligação dupla	155	128 (aproximado)
Ligação tripla		116

Dados de A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5th ed., Oxford University Press, New York, 1984, pp. 807, 926, 934–936.

EXEMPLO 3.2**OCN[−]**

O íon isoeletrônico cianato, OCN[−] (**Figura 3.4**), tem as mesmas possibilidades, mas espera-se que a maior eletronegatividade do O faça com que a estrutura B contribua mais para o estado fundamental eletrônico do cianato relativo à contribuição de B no tiocianato. A protonação do cianato resulta em dois isômeros, HNCO 97% e HOCN 3%, compatível com uma importante contribuição da estrutura A e uma contribuição pequena, mas significativa, de B. Os comprimentos de ligação em OCN[−] e HNCO apresentados na **Tabela 3.2** são razoavelmente consistentes com esta análise. Argumentos de carga formal fornecem um bom ponto de partida para avaliar as estruturas de Lewis, e os padrões de reatividade também são úteis para que se faça uma introspecção experimental sobre as distribuições de elétrons.

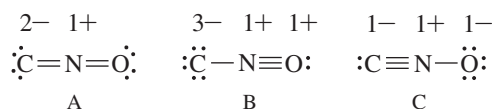
**FIGURA 3.4** Estruturas de ressonância do cianato OCN[−].**TABELA 3.2** Tabela de comprimentos de ligação O—C e C—N (pm)

	O—C	C—N
OCN [−]	126	117
HNCO	118	120
Ligações simples	143	147
Ligação dupla	116 (CO ₂)	128 (aproximado)
Ligação tripla	113 (CO)	116

Dados de A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5th ed., Oxford University Press, New York, 1984, pp. 807, 926, 933–934; S. E. Bradforth, E. H. Kim, E. W. Arnold, D. M. Neumark, *J. Chem. Phys.*, **1993**, 98, 800.

EXEMPLO 3.3**CNO[−]**

O íon isomérico fulminato, CNO[−] (**Figura 3.5**), pode ser traçado com três estruturas semelhantes, mas as cargas formais resultantes têm magnitudes maiores do que em OCN[−]. Como a ordem de eletronegatividade é C < N < O, nenhum deles tem estruturas ideais, e não é de estranhar que este íon seja instável. Os únicos sais de fulminato comuns são de mercúrio e prata. Ambos são explosivos. O ácido fulmínico é linear HCNO em fase de vapor, compatível com a maior contribuição da estrutura C; compostos de coordenação de CNO com íons de metais de transição são conhecidos com estruturas MCNO.³

FIGURA 3.5 Estruturas de ressonância de fulminato, CNO^- .

EXERCÍCIO 3.1 Use os diagramas de elétron-ponto e as cargas formais para prever a ordem de ligação para cada ligação em POF_3 , SOF_4 e SO_3F^- .

Algumas moléculas têm estruturas elétron-ponto satisfatórias, com octetos, mas têm distribuições de carga formal mais razoáveis em suas estruturas com contagens de elétrons expandidas. Em cada um dos casos na **Figura 3.6**, as moléculas e íons reais são consistentes com as contagens de elétrons maiores que 8 no átomo central e com uma grande contribuição da estrutura de ressonância que usa múltiplas ligações para minimizar as cargas formais. As ligações múltiplas também podem influenciar as formas das moléculas.

3.1.4 Ligações múltiplas em compostos de Be e B

Algumas moléculas – como BeF_2 , BeCl_2 e BF_3 – parecem exigir múltiplas ligações para satisfazer a regra do octeto para Be e B, mesmo quando várias ligações para F e Cl geralmente não são esperadas, com base na alta eletronegatividade desses halogênios. As estruturas que minimizam as cargas formais para estas moléculas têm só quatro elétrons na camada de valência do Be e seis elétrons na camada de valência do B, em ambos os casos, menos do que o habitual octeto. A alternativa, que exige oito elétrons no átomo central, prevê ligações múltiplas, com BeF_2 análogo a CO_2 e BF_3 análogo a SO_3 (**Figura 3.7**). Essas estruturas, no entanto, resultam em cargas formais não ideais (2– no Be e 1+ no F em BeF_2 e 1– no B e 1+ na ligação dupla de F em BF_3) com base nas regras habituais.

Molécula	Octeto			Expandido			Expandido para:
		Átomo	Carga Formal		Átomo	Carga Formal	
SNF_3	$ \begin{array}{c} :\ddot{\text{N}}: \\ \\ :\ddot{\text{F}}-\text{S}-\ddot{\text{F}}: \\ \\ :\ddot{\text{F}}: \end{array} $	S N	2+ 2–	$ \begin{array}{c} :\ddot{\text{N}}: \\ \\ :\ddot{\text{F}}-\text{S}-\ddot{\text{F}}: \\ \\ :\ddot{\text{F}}: \end{array} $	S N	0 0	12
SO_2Cl_2	$ \begin{array}{c} :\ddot{\text{O}}: \\ \\ :\ddot{\text{Cl}}-\text{S}-\ddot{\text{O}}: \\ \\ :\ddot{\text{Cl}}: \end{array} $	S O	2+ 1–	$ \begin{array}{c} :\ddot{\text{O}}: \\ \\ :\ddot{\text{Cl}}-\text{S}=\ddot{\text{O}}: \\ \\ :\ddot{\text{Cl}}: \end{array} $	S O	0 0	12
XeO_3	$ \begin{array}{c} :\ddot{\text{O}}: \\ \\ :\ddot{\text{O}}-\text{Xe}-\ddot{\text{O}}: \end{array} $	Xe O	3+ 1–	$ \begin{array}{c} :\ddot{\text{O}}: \\ \\ :\ddot{\text{O}}=\text{Xe}=\ddot{\text{O}}: \end{array} $	Xe O	0 0	14
SO_3^{2-}	$ \begin{array}{c} :\ddot{\text{O}}: \\ \\ :\ddot{\text{O}}-\text{S}-\ddot{\text{O}}: \end{array} $	S O	1+ 1–	$ \begin{array}{c} :\ddot{\text{O}}: \\ \\ :\ddot{\text{O}}-\text{S}-\ddot{\text{O}}: \end{array} $	S O	0 0, 1–	10

FIGURA 3.6 Carga formal e contagem de elétrons expandidos no átomo central.

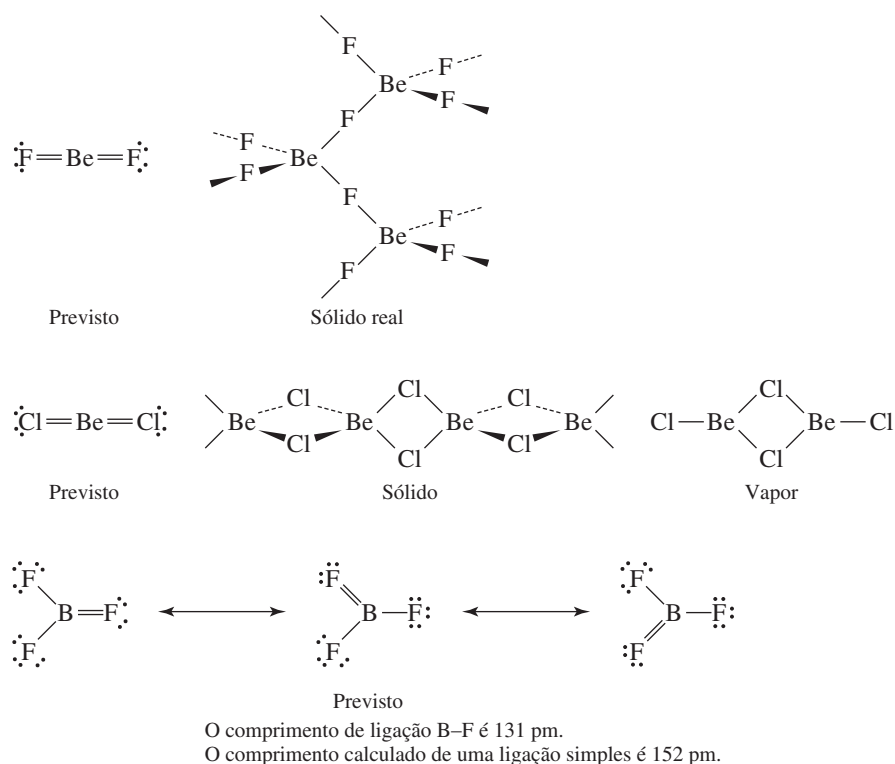
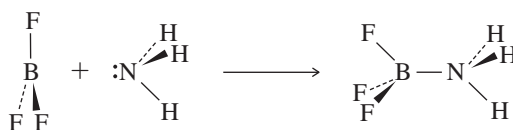


FIGURA 3.7 Estruturas do BeF₂, BeCl₂ e BF₃. (Dados de A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5th ed., Oxford University Press, Oxford, England, 1984, pp. 412, 1047.)

No BeF₂ sólido, uma rede complexa é formada com um átomo de Be com número de coordenação 4 (ver Figura 3.7). BeCl₂ dimeriza para uma estrutura tricoordenada na fase de vapor, mas o monômero linear é formado em altas temperaturas. Essa estrutura monomérica é instável devido à deficiência eletrônica no Be; no dímero e na rede formada no estado sólido, os átomos de halogênio compartilham pares isolados com o átomo de Be, na tentativa de preencher a camada de valência do berílio. O monômero é ainda frequentemente desenhado como uma estrutura ligada individualmente, com apenas quatro elétrons em torno do berílio e a capacidade de aceitar pares isolados de outras moléculas, para aliviar sua deficiência eletrônica (comportamento de um ácido de Lewis, discutido no Capítulo 6).

Os comprimentos de ligação em todos os tri-haletos de boro são mais curtos do que o esperado para ligações simples, de modo que o carácter parcial de ligação dupla previsto parece razoável, apesar das cargas formais não ideais dessas formas de ressonância. Embora uma pequena quantidade de ligações duplas seja possível nestas moléculas, a polaridade forte das ligações B-halogênio e o modelo do empacotamento do ligante próximo (ELP) (Seção 3.2.4) têm sido utilizados para contabilizar as ligações curtas, sem a necessidade de abordar ligações múltiplas. Os tri-haletos de boro combinam facilmente com outras moléculas que podem contribuir com um par de elétrons isolado (bases de Lewis), formando uma estrutura similar a um tetraedro com quatro ligações:



Por causa dessa tendência, os tri-haletos de boro são frequentemente desenhados com apenas seis elétrons em torno do boro.

Outros compostos de boro que não podem ser descritos adequadamente por meio de estruturas elétron-ponto simples incluem os hidretos, como B₂H₆, e muitas outras moléculas mais complexas. Suas estruturas serão discutidas nos Capítulos 8 e 15.

3.2 Repulsão do par de elétrons da camada de valência

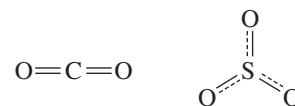
A **repulsão do par de elétrons da camada de valência (RPECV)** é uma abordagem que fornece um método para prever a forma das moléculas, baseada na repulsão eletrostática dos pares de elétrons descrita por Sidgwick e Powell⁴ em 1940 e posteriormente desenvolvida por Gillespie e Nyholm⁵ em 1957 e nas décadas seguintes. Apesar dessa abordagem simples do método, com base nas estruturas elétron-ponto de Lewis, na maioria dos casos, o método de RPECV prevê formas que se comparam favoravelmente àquelas determinadas experimentalmente. No entanto, na melhor das hipóteses, esta abordagem fornece formas aproximadas para moléculas. O método mais comum de determinar as estruturas reais é a difração de raios X, embora a difração de elétrons, a difração de nêutrons e muitos métodos espectroscópicos também sejam usados.⁶ No Capítulo 5, forneceremos abordagens de orbitais moleculares para descrever a ligação em moléculas simples.

A base da abordagem RPECV é que os elétrons se repelem, porque são carregados negativamente. As regras de mecânica quântica ditam que os elétrons podem ser acomodados na mesma região do espaço como os pares ligantes ou pares isolados, mas cada par repele todos os demais. De acordo com o modelo RPECV, portanto, moléculas adotam geometrias tais que os pares de elétrons de valência fiquem o mais distante possível uns dos outros, minimizando a repulsão elétron-elétron. Uma molécula pode ser descrita pela fórmula genérica AX_mE_n , onde A é o átomo central, X representa qualquer átomo ou grupo de átomos em torno do átomo central e E representa um par isolado de elétrons. O número estérico^{II} ($NE = m + n$) é o número total de posições ocupadas por átomos ou pares isolados em torno de um átomo central. Tanto os pares isolados quanto os pares ligantes influenciam a forma molecular.

O dióxido de carbono é uma molécula com dois átomos ligados ($NE = 2$) ao átomo central por meio de ligações duplas. Os elétrons em cada ligação dupla devem estar entre C e O e a repulsão entre estes grupos de elétrons força uma estrutura linear na molécula. O trióxido de enxofre tem três átomos ligados ao enxofre ($NE = 3$), com ligação dupla parcial equivalente entre enxofre e cada oxigênio, uma conclusão obtida pela análise de suas formas de ressonância. As melhores posições para os oxigênios minimizarem as repulsões elétron-elétron nesta molécula são nos vértices de um triângulo equilátero, com ângulos de ligação O—S—O de 120°. A ligação múltipla não afeta a geometria, porque todas as três ligações são equivalentes em termos de ordem de ligação.

O mesmo modelo para encontrar a estrutura de Lewis e então adaptá-la a uma geometria que minimize a energia repulsiva de elétrons da ligação é seguido através de números estéricos 4, 5, 6, 7 e 8, em que os átomos exteriores são idênticos em cada molécula, como mostrado na **Figura 3.8**.

Os ângulos e as distâncias são uniformes em cada uma dessas estruturas com dois, três, quatro e seis pares de elétrons. As estruturas pentacoordenadas e as heptacoordenadas correspondentes não podem ter ângulos e distâncias uniformes, porque não há nenhum poliedro regular com estes números de vértices. As moléculas pentacoordenadas têm uma estrutura trigonal bipyramidal, com um plano triangular central de três posições, além de duas outras posições acima e abaixo do centro do plano. As moléculas heptacoordenadas têm uma estrutura pentagonal bipyramidal, com um plano pentagonal de cinco posições e posições acima e abaixo do centro do plano. A estrutura antiprismática quadrada regular ($NE = 8$) é como um cubo que teve a face superior torcida 45° em uma disposição antiprismática, como mostrado na **Figura 3.9**. Essa geometria possui três ângulos diferentes para os elementos flúor adjacentes. $[TaF_8]^{3-}$ apresenta geometria antiprismática quadrada, mas é distorcida a partir dessa forma ideal no sólido.⁷



^{II} O número estérico é também chamado o número de domínios de pares de elétrons.

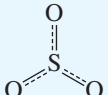
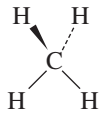
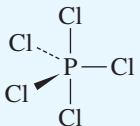
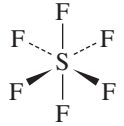
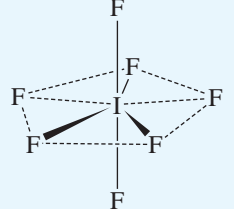
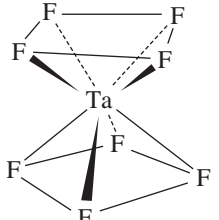
Número estéreo	Geometria	Exemplos	Ângulos de ligação calculados	
2	Linear	CO_2	180°	$\text{O}=\text{C}=\text{O}$
3	Trigonal (triangular)	SO_3	120°	
4	Tetraédrica	CH_4	$109,5^\circ$	
5	Trigonal bipiramidal	PCl_5	$120^\circ, 90^\circ$	
6	Octaédrica	SF_6	90°	
7	Pentagonal bipiramidal	IF_7	$72^\circ, 90^\circ$	
8	Antiprismática quadrada	$[\text{TaF}_8]^{3-}$	$70,5^\circ, 99,6^\circ, 109,5^\circ$	

FIGURA 3.8 Previsões de RPECV.

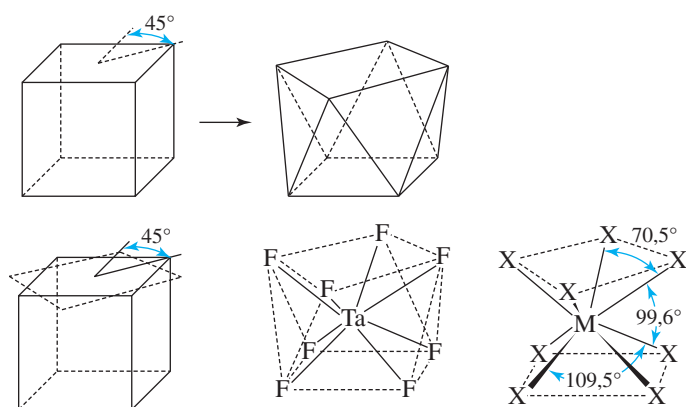


FIGURA 3.9 Conversão de um cubo para antiprisma quadrado.

3.2.1 Repulsão do par isolado

Modelos de ligação são úteis somente se suas explicações forem consistentes com os dados experimentais. Novas teorias continuamente são sugeridas e testadas. Como estamos trabalhando com uma grande variedade de átomos e estruturas moleculares, uma abordagem única provavelmente não funcionará para todos eles. Embora as ideias fundamentais das estruturas atômicas e moleculares sejam relativamente simples, sua aplicação em moléculas complexas não é. Para uma primeira aproximação, pares isolados, ligações simples, duplas ligações e ligações triplas podem ser tratadas de modo similar ao se prever as formas moleculares. No entanto, melhores previsões dos formatos gerais podem ser feitas considerando-se algumas diferenças importantes entre os pares isolados e os pares ligantes. Esses métodos são suficientes para mostrar tendências e explicar a ligação, bem como na racionalização de por que o ângulo H—N—H na amônia é menor que o ângulo tetraédrico no metano e maior do que o ângulo H—O—H na água.

Como uma diretriz geral, o modelo RPECV prevê que as repulsões de pares de elétrons que envolvem pares isolados (*pi*) sejam mais fortes do que as que envolvem pares ligantes (*pl*) na ordem

$$\text{repulsões } pi-pi > \text{repulsões } pi-pl > \text{repulsões } pl-pl$$

Número estereo = 4

As moléculas isoeletrônicas CH₄, NH₃ e H₂O (Figura 3.10) ilustram o efeito dos pares isolados na forma molecular. O metano tem quatro ligações idênticas entre o carbono e cada um dos hidrogênios. Quando os quatro pares de elétrons são organizados o mais longe possível um do outro, o resultado é a forma tetraédrica familiar. O tetraedro, com todos os ângulos H—C—H medindo 109,5°, tem quatro ligações idênticas.

A amônia também possui quatro pares de elétrons ao redor do átomo central, mas três são pares ligantes entre N e H, e o quarto é um par isolado no nitrogênio. Os núcleos formam uma pirâmide trigonal com os três pares ligantes; o par isolado ocupa a quarta região no espaço, resultando em um arranjo tetraédrico dos grupos de quatro elétrons. Como cada um dos três pares ligantes é atraído por dois núcleos carregados positivamente (H e N), estes pares são confinados principalmente às regiões entre os átomos de H e N. O par isolado, por outro lado, é atraído somente pelo núcleo de nitrogênio; não tem nenhum segundo núcleo para confiná-lo a uma pequena região do espaço. Consequentemente, o par isolado tende a se espalhar e a ocupar mais espaço em torno do nitrogênio que os pares ligantes. Como resultado, os ângulos H—N—H são de 106,6°, cerca de 3° a menos que os ângulos no metano.

Os mesmos princípios aplicam-se à molécula de água, na qual dois pares isolados e dois pares ligantes se repelem. Novamente, os pares de elétrons adotam um arranjo quase tetraédrico, com os átomos dispostos em forma de V. O ângulo de maior repulsão entre os dois pares isolados não pode ser medido. No entanto, a repulsão par isolado-par ligante (*pi-pl*) é maior que a repulsão par ligante-par ligante (*pl-pl*); como resultado, o ângulo de ligação H—O—H é apenas de 104,5°, mais uma diminuição de 2,1° em relação aos ângulos da amônia. Como resultado final podemos prever formas moleculares aproximadas atribuindo mais espaço para os pares de elétrons isolados. Os pares isolados são capazes de espalhar-se e ocupam mais espaço, uma vez que são atraídos para um núcleo, ao invés de dois.

Número estereo = 5

Para a geometria trigonal bipiramidal, existem dois locais exclusivos para os pares de elétrons: axial e equatorial. Se houver um único par isolado, por exemplo, no SF₄, o par isolado ocupará uma posição equatorial. Essa posição confere mais espaço ao par isolado e minimiza as interações entre o par isolado e os pares ligantes. Se o par isolado estiver localizado em posição axial, terá três interações de 90° com os pares ligantes. Em uma posição equatorial, terá apenas duas dessas interações, conforme mostrado na Figura 3.11. A estrutura real é distorcida pelo par isolado, à medida que ele se espalha no espaço e efetivamente comprime o resto da molécula.

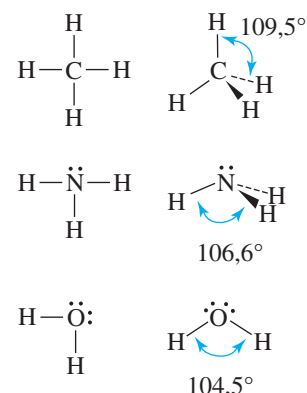
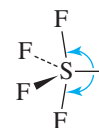
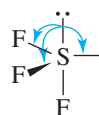


FIGURA 3.10 Formas de metano, amônia e água.



Par isolado equatorial (estrutura observada)



Par isolado axial

FIGURA 3.11 Possíveis estruturas do SF₄.

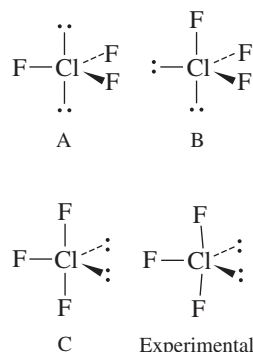


FIGURA 3.12 Possíveis estruturas do ClF_3 .

Interação	Ângulos nas estruturas possíveis			Experimental
	A	B	C	
$pi-pi$	180°	90°	120°	Não pode ser determinado
$pi-pl$	6 a 90°	3 a 90°	4 a 90°	Não pode ser determinado
		2 a 120°	2 a 120°	
$pl-pl$	3 a 120°	2 a 90°	2 a 90°	2 a 87,5°
		1 a 120°		Axial Cl—F 169,8 pm Equatorial Cl—F 159,8 pm

ClF_3 fornece um segundo exemplo da influência dos pares isolados nas moléculas tendo um número estérico 5. Existem três estruturas possíveis para ClF_3 , conforme mostrado na **Figura 3.12**.

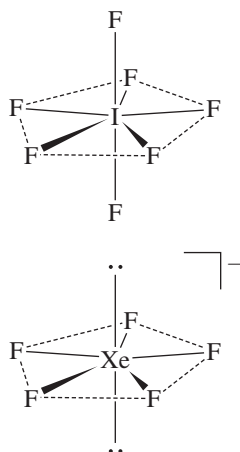
Para determinar a viabilidade das diferentes estruturas, as interações par isolado-par isolado devem ser consideradas em primeiro lugar, seguidas por interações par isolado-par ligante. Essas interações em ângulos de 90° ou menos são geralmente consideradas desestabilizadoras. Os ângulos maiores geralmente tornam as estruturas mais viáveis. Por exemplo, em ClF_3 , a estrutura B pode ser eliminada rapidamente, por causa do ângulo $pi-pi$ de 90°. Os ângulos $pi-pi$ são grandes para A e C. Portanto, a escolha deve vir dos ângulos $pi-pl$ e $pl-pl$. Como os ângulos $pi-pl$ são mais importantes, C, que tem apenas quatro interações $pi-pl$ de 90°, é favorecido em relação à A, que tem seis dessas interações. Pesquisas confirmam que a estrutura é baseada em C, com ligeiras distorções por conta dos pares isolados. A repulsão par isolado-par ligante faz com que os ângulos $pi-pl$ sejam maiores que 90° e os ângulos $pl-pl$ sejam menores que 90° (na verdade, 87,5°). As distâncias de ligação Cl—F também mostram os efeitos repulsivos, com o flúor axial (aproximadamente ângulos $pi-pl$ de 90°) a 169,8 pm e o flúor equatorial (no plano com dois pares isolados) a 159,8 pm.⁸ Ângulos envolvendo pares isolados não podem ser determinados experimentalmente.

Exemplos adicionais de estruturas com pares isolados são apresentados na **Figura 3.13**. As estruturas com base em um arranjo trigonal bipiramidal de pares de elétrons ao redor de um átomo central sempre posicionam o par isolado no plano equatorial, como em SF_4 , BrF_3 e XeF_2 . As formas resultantes minimizam tanto as repulsões par isolado-par isolado quanto par isolado-par ligante. As formas são chamadas *gangorra* (SF_4), *T distorcido* (BrF_3) e *linear* (XeF_2).

Números estéreos = 6 e 7

Em estruturas octaédricas, todas as seis posições são equivalentes. Quando um único par isolado está presente, normalmente ele repele os pares ligantes adjacentes, reduzindo os ângulos de ligação de forma uniforme, como para IF_5 na Figura 3.13. Em estruturas com base octaédrica com dois pares isolados, a repulsão par isolado-par isolado é minimizada se estes pares forem *trans*, e esta é a forma que é adotada. XeF_4 quadrado planar, também mostrado na Figura 3.13, é um exemplo. Recentemente XeF_3^- , cujo número estérico esperado seria 6 com três pares isolados, foi relatado em fase gasosa, mas as tentativas de preparar sais deste íon não foram bem-sucedidas.⁹

A forma que minimiza as repulsões entre pares de elétrons para um número estérico de 7 é a bipiramidal pentagonal, mostrada na Figura 3.8. IF_7 (na margem) e TeF_7^{2-} exibem essa forma, com o flúor tanto em posição axial quanto equatorial. Se estiver presente apenas um par isolado, em alguns casos o par isolado causará distorção. A natureza desta distorção nem sempre é fácil de se determinar. XeF_6 é um exemplo clássico.¹⁰ Em outros casos, a estrutura é octaédrica (veja o Problema 3.26) com o par isolado não ativo estereoquimicamente.^{III} Dois pares isolados minimizam suas repulsões adotando posições axial (*trans*), com todos os átomos no plano equatorial. Dois exemplos conhecidos são XeF_5^- (na margem) e IF_5^{2-} .



^{III} Um par isolado que aparece na estrutura de pontos de Lewis, mas não tem nenhum efeito aparente sobre a geometria molecular, é classificado como não estereoquimicamente ativo. O modelo RPECV assume que todos os pares isolados sejam estereoquimicamente ativos e, portanto, afetem a geometria molecular.

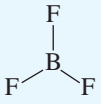
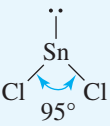
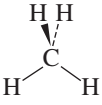
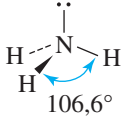
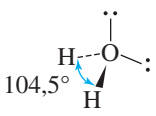
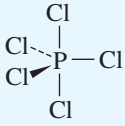
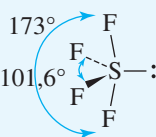
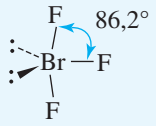
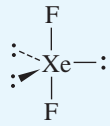
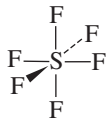
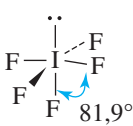
Número estéreo	Nenhum	Número de pares isolados no átomo central		
		1	2	3
2	$\text{:}\ddot{\text{Cl}}=\text{Be}=\text{Cl}\text{:}$			
3				
4				
5				
6				

FIGURA 3.13 Estruturas contendo pares isolados.

EXEMPLO 3.4

SbF_4^- tem um único par isolado no Sb. Portanto, sua estrutura é semelhante à do SF_4 , com um par isolado ocupando uma posição equatorial. Este par isolado causa distorção considerável, dando um ângulo F—Sb—F (posições axiais) de 155° e um ângulo F—Sb—F de 90° (equatorial).

SF_5^- tem um único par isolado. Sua estrutura é baseada em um octaedro, com o íon distorcido distante do par isolado, como em IF_5 .

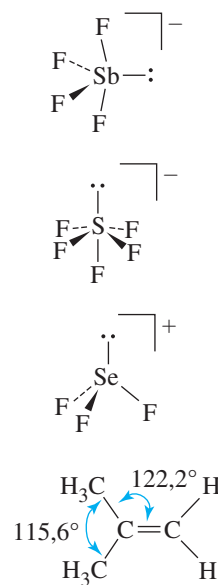
SeF_3^+ tem um único par isolado. Esse par isolado reduz significativamente o ângulo da ligação Se—F para 94° .

EXERCÍCIO 3.2 Predizer as estruturas dos seguintes íons. Incluir uma descrição das distorções em relação aos ângulos ideais (por exemplo, menos de $109,5^\circ$ porque...).



3.2.2 Ligações múltiplas

O modelo RPECV considera que as ligações duplas e triplas tenham efeitos repulsivos ligeiramente maiores do que as ligações simples, em virtude do efeito repulsivo de elétrons π , que aumenta a densidade de elétrons entre os átomos ligados além daquela presente em uma ligação σ . Por exemplo, em $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$ o ângulo $\text{H}_3\text{C—C—CH}_3$ é menor e o ângulo $\text{H}_3\text{C—C}=\text{CH}_2$ é maior do que o 120° trigonal (Figura 3.14).¹¹

FIGURA 3.14 Ângulos de ligação em $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$.

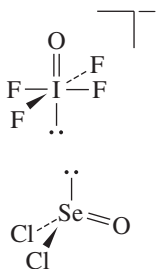
Número estéreo	Número de ligações com caracteres de ligação múltipla			
	1	2	3	4
2		O=C=O		
3				
4				
5				
6				

* Os ângulos de ligação destas moléculas não foram determinados com precisão. No entanto, medidas espectroscópicas são compatíveis com as estruturas mostradas.

FIGURA 3.15 Estruturas contendo ligações múltiplas.

Exemplos adicionais do efeito das ligações múltiplas sobre a geometria molecular são mostrados na **Figura 3.15**. Comparando-se as Figuras 3.13 e 3.15, vemos que as ligações múltiplas tendem a ocupar as mesmas posições que os pares isolados. Por exemplo, as ligações ao oxigênio em SOF_4 , ClO_2F_3 e XeO_3F_2 são todas equatoriais, como os pares isolados nos compostos correspondentes de número estéreo 5: SF_4 , BrF_3 e XeF_2 . Ligações múltiplas, como pares isolados, também tendem a ocupar mais espaço do que as ligações simples, causando distorções que comprimem o resto da molécula em conjunto. Em moléculas que têm tanto pares isolados quanto ligações múltiplas, essas características podem competir por espaço. Os exemplos são mostrados na **Figura 3.16**. Como uma generalização, pares isolados muitas vezes têm uma influência maior do que as ligações múltiplas em ditar a geometria molecular.

FIGURA 3.16 Estruturas contendo tanto pares isolados quanto ligações múltiplas.



EXEMPLO 3.5

HCP, como HCN , é linear, com uma ligação tripla: $\text{H}-\text{C}\equiv\text{P}$:

IOF_4^- tem um único par isolado no lado oposto ao oxigênio. O par isolado tem um efeito repulsivo ligeiramente maior do que a ligação dupla ao oxigênio, como mostrado pelo ângulo médio $\text{O}-\text{I}-\text{F}$ de 89° . (O caráter repulsivo extra da ligação $\text{I}=\text{O}$ coloca-o em oposição ao par isolado.)

SeOCl_2 tem um par isolado e uma ligação dupla de selênio-oxigênio. O par isolado tem um efeito maior do que a ligação dupla; o ângulo $\text{Cl}-\text{Se}-\text{Cl}$ é reduzido para 97° por este efeito, e o ângulo $\text{Cl}-\text{Se}-\text{O}$ é de 106° .

EXERCÍCIO 3.3 Prever as estruturas dos seguintes íons. Indique a direção das distorções das estruturas regulares.



3.2.3 Efeitos da eletronegatividade e do tamanho atômico

Eletronegatividade é a medida da capacidade de um átomo de atrair elétrons de um átomo vizinho ao qual ele está ligado. Pode ser vista como a capacidade de um átomo ganhar a competição para atrair elétrons compartilhados. A eletronegatividade foi mencionada anteriormente como um guia para o uso de cargas formais. Ela também pode desempenhar um papel importante em determinar a disposição dos átomos externos ao redor de um átomo central e na compreensão dos ângulos de ligação. Os efeitos da eletronegatividade e do tamanho atômico frequentemente são paralelos entre si, mas, em alguns casos, os tamanhos dos átomos e grupos externos podem desempenhar um papel mais importante.

Escalas de eletronegatividade

Linus Pauling introduziu o conceito de eletronegatividade na década de 1930, como um meio para descrever as energias de ligação. Pauling reconheceu que as ligações polares têm mais energia de ligação do que as ligações apolares formadas a partir dos mesmos elementos. Por exemplo, ele observou que a energia de ligação do HCl, 432 kJ mol^{-1} era muito maior do que a média das energias de ligação de H_2 (436 kJ mol^{-1}) e Cl_2 (243 kJ mol^{-1}).^{IV} Ele relacionou a diferença entre as energias de ligação real e média à diferença na eletronegatividade entre os elementos envolvidos. Pauling também fez ajustes por uma questão de conveniência, mais notavelmente para dar valores igualmente espaçados de 2,5 até 4,0 para os elementos de C a F.^V Alguns valores de eletronegatividade iniciais de Pauling encontram-se na **Tabela 3.3**. O valor de 4,0 para o flúor é ainda comumente usado como um ponto de referência para outras escalas de eletronegatividade.

Valores mais recentes foram derivados de outras propriedades moleculares e atômicas, tais como as energias de ionização e as afinidades eletrônicas. A **Tabela 3.4** resume as abordagens usadas para uma variedade de escalas de eletronegatividade; examinar as diferenças entre elas vai além do escopo deste texto. Na maioria dos casos, os diferentes métodos dão valores de eletronegatividade semelhantes, algumas vezes com exceção aos metais de transição.¹² Escolhemos usar os valores relatados por Mann, Meek e Allen (**Tabela 3.5**), com base nas energias de configuração (EC), na energia de ionização média dos elétrons de valência no estado fundamental de átomos livres. Para elementos dos blocos *s* e *p*, as energias de configuração são definidas como segue:¹³

$$\text{EC} = \frac{n\varepsilon_s + m\varepsilon_p}{n + m}$$

Onde n = número de elétrons *s*

m = número de elétrons *p*

$\varepsilon_s, \varepsilon_p$ = energias experimentais de 1 elétron *s* e *p*^{VI}

TABELA 3.3 Primeiros valores de eletronegatividade de Pauling

H			
2,1			
C	N	O	F
2,5	3,0	3,5	4,0
Si	P	S	Cl
1,8	2,1	2,5	3,0
Ge	As	Se	Br
1,8	2,0	2,4	2,8

^{IV} Valores usados por Pauling, convertidos em kJ mol^{-1} . L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd ed., 1960, Cornell University Press, Ithaca, NY, p. 81.

^V Anteriormente, Pauling tinha atribuído ao flúor uma eletronegatividade de 2,00; ver L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.*, **1932**, *54*, 3570.

^{VI} Valores médios de multipletto de C. E. Moore, *Ionization Potentials and Ionization Limits Derived From the Analyses of Optical Spectra*, NSRDS-NBS-34, Washington, D.C., 1971; *Atomic Energy Levels*, NSRDS-35, Washington, D.C., 1971, Vol. III.

TABELA 3.4 Escalas de eletronegatividade

Autores principais	Método de cálculo ou descrição
Pauling ¹⁴	Energias de ligação
Mulliken ¹⁵	Média de energia de ionização e afinidade eletrônica
Allred & Rochow ¹⁶	Atração eletrostática proporcional a Z^*/r^2
Sanderson ¹⁷	Densidades de elétrons dos átomos
Pearson ¹⁸	Média de energia de ionização e afinidade eletrônica
Allen ¹⁹	Energia média de elétrons da camada de valência, energias de configuração
Jaffé ²⁰	Eletronegatividade do orbital

TABELA 3.5 Eletronegatividade (unidades de Pauling)

1	2	12	13	14	15	16	17	18
H 2,300								He 4,160
Li 0,912	Be 1,576		B 2,051	C 2,544	N 3,066	O 3,610	F 4,193	Ne 4,787
Na 0,869	Mg 1,293		Al 1,613	Si 1,916	P 2,253	S 2,589	Cl 2,869	Ar 3,242
K 0,734	Ca 1,034	Zn 1,588	Ga 1,756	Ge 1,994	As 2,211	Se 2,424	Br 2,685	Kr 2,966
Rb 0,706	Sr 0,963	Cd 1,521	In 1,656	Sn 1,824	Sb 1,984	Te 2,158	I 2,359	Xe 2,582
Cs 0,659	Ba 0,881	Hg 1,765	Tl 1,789	Pb 1,854	Bi (2,01)	Po (2,19)	At (2,39)	Rn (2,60)

Fonte: J. B. Mann, T. L. Meek, L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 2780, Tabela 2.

As energias de configuração são multiplicadas por uma constante para dar valores comparáveis aos da escala de Pauling, para permitir a comparação conveniente entre as escalas. Uma lista mais completa da eletronegatividade com base em energias de configuração encontra-se no Apêndice B-4.^{VII} Uma representação gráfica da eletronegatividade pode ser vista na Figura 8.2.

O cálculo das eletronegatividades de Pauling a partir das energias de ligação requer que seja calculada uma média ao longo de diversos compostos, na tentativa de minimizar as incertezas experimentais e outros efeitos menores. Os métodos que utilizam energias de ionização e outras propriedades atômicas podem ser calculados mais diretamente. As eletronegatividades relatadas aqui e no Apêndice B-4 são adequadas para a maioria dos usos, mas os valores reais para átomos em moléculas diferentes podem diferir dependendo do ambiente eletrônico específico dos átomos. O conceito de eletronegatividade, que varia de um determinado átomo para outro com base nas suas ligações específicas dentro de uma molécula, geralmente não é apresentado em química introdutória, mas é uma consequência das escalas modernas de eletronegatividade.

É importante ressaltar que todas as eletronegatividades são medidas da capacidade de um átomo atrair elétrons de um átomo vizinho *ao qual ele está ligado*. Uma crítica a todas as escalas de eletronegatividade, e particularmente a de Pauling, é que cada escala não pode ser aplicada com sucesso para todas as situações. Todas essas escalas têm deficiências baseadas nos cálculos específicos utilizados em seu desenvolvimento.²¹

^{VII} Para uma abordagem recente que enfoca algumas das limitações do método de Allen, consulte P. Politzer, Z. P. Shields, F. A. Bulat, J. S. Murray, *J. Chem. Theory Comput.*, **2011**, 7, 377.

Com exceção do hélio e do neônio, que têm grande eletronegatividade calculada e nenhum composto estável conhecido, o flúor tem o maior valor, e a eletronegatividade diminui em direção ao canto inferior esquerdo da tabela periódica. Embora geralmente classificado com o Grupo 1 (IA), o hidrogênio é bastante diferente dos metais alcalinos em sua eletronegatividade, bem como em muitas outras propriedades físicas e químicas. A química do hidrogênio é diferente de todos os grupos.

A eletronegatividade dos gases nobres pode ser calculada mais facilmente a partir das energias de ionização do que pelas energias de ligação. Como os gases nobres têm energias de ionização mais elevadas do que os halogênios, os cálculos sugerem que a eletronegatividade dos gases nobres possa ultrapassar a dos halogênios (Tabela 3.5).²² Os átomos de gás nobre são um pouco menores que os átomos de halogênio vizinhos – por exemplo, o Ne é menor do que F – como consequência uma maior carga nuclear efetiva. Essa carga, que é capaz de atrair fortemente os elétrons do gás nobre em direção ao núcleo, também é suscetível a exercer uma forte atração sobre os elétrons de átomos vizinhos. Portanto, a alta eletronegatividade prevista para os gases nobres é razoável.

Eletronegatividade e ângulos de ligação

Pela abordagem da RPECV, as tendências em muitos ângulos de ligação podem ser explicadas pela eletronegatividade. Considere os ângulos de ligação nas seguintes moléculas:

Molécula	Ângulo X–P–X (°)	Molécula	Ângulo X–S–X (°)
PF ₃	97,8	OSF ₂	92,3
PCl ₃	100,3	OSCl ₂	96,2
PBr ₃	101,0	OSBr ₂	98,2

À medida que a eletronegatividade do halogênio aumenta, o halogênio exerce uma atração mais forte nos pares de elétrons que compartilha com o átomo central. Esse efeito reduz a concentração de elétrons perto do átomo central, diminuindo um pouco a repulsão entre os pares ligantes próximos ao átomo central e permite que o par isolado tenha mais impacto para comprimir os ângulos do halogênio-átomo central-halogênio. Consequentemente, as moléculas com os átomos *externos* mais eletronegativos, PF₃ e OSF₂, têm ângulos menores.

Se o átomo central continuar o mesmo, as moléculas que possuem maior diferença nos valores de eletronegatividade entre seus átomos central e externo têm ângulos de ligação menores. O átomo com maior eletronegatividade atrai os elétrons compartilhados em direção a si mesmo e para longe do átomo central, reduzindo o efeito repulsivo desses elétrons. Os compostos de halogênios na [Tabela 3.6](#) mostram este efeito. Os compostos contendo flúor têm ângulos menores do que aqueles que contêm cloro, que, por sua vez, têm ângulos menores do que os que contêm bromo. O par isolado exerce um efeito relativamente maior e produz ângulos de ligação menores, à medida que a eletronegatividade do átomo externo aumenta. Uma possível explicação para essa tendência é o tamanho: à medida que o tamanho do átomo externo aumenta na ordem F < Cl < Br, o ângulo de ligação aumenta. Compostos adicionais, mostrando os efeitos da eletronegatividade nos ângulos de ligação também são apresentados na Tabela 3.6.

Considerações semelhantes podem ser feitas em situações em que os átomos externos continuam sendo os mesmos, mas o átomo central é alterado, por exemplo:

Molécula	Ângulo de ligação (°)	Molécula	Ângulo de ligação (°)
H ₂ O	104,5	NCl ₃	106,8
H ₂ S	92,1	PCl ₃	100,3
H ₂ Se	90,6	AsCl ₃	98,9

Nesses casos, como o átomo central se torna mais eletronegativo, atrai mais fortemente elétrons em pares ligantes em direção a si mesmo, aumentando a concentração de elétrons próximos ao átomo central.

TABELA 3.6 Comprimentos e ângulos de ligação

Molécula	Ângulo de ligação (°)	Comprimento de ligação (pm)	Molécula	Ângulo de ligação (°)	Comprimento de ligação (pm)	Molécula	Ângulo de ligação (°)	Comprimento de ligação (pm)	Molécula	Ângulo de ligação (°)	Comprimento de ligação (pm)
H ₂ O	104,5	97	OF ₂	103,3	96	OCI ₂	110,9	170			
H ₂ S	92,1	135	SF ₂	98,0	159	SCI ₂	102,7	201			
H ₂ Se	90,6	146				SeCl ₂	99,6	216			
H ₂ Te	90,2	169				TeCl ₂	97,0	233			
NH ₃	106,6	101,5	NF ₃	102,2	137	NCl ₃	106,8	175			
PH ₃	93,2	142	PF ₃	97,8	157	PCI ₃	100,3	204	PBr ₃	101,0	220
AsH ₃	92,1	151,9	AsF ₃	95,8	170,6	AsCl ₃	98,9	217	AsBr ₃	99,8	236
SbH ₃	91,6	170,7	SbF ₃	87,3	192	SbCl ₃	97,2	233	SbBr ₃	98,2	249

Fonte: N. N. Greenwood e A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 2nd ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, 1997, pp. 557, 767; A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5th ed., Oxford University Press, Oxford, 1987, pp. 705, 793, 846, e 879; R. J. Gillespie e I. Hargittai, *The VSEPR Model of Molecular Geometry*, Allyn e Bacon, Needham Heights, MA, 1991.

O efeito líquido é o aumento nas repulsões par ligante-par ligante próximas do átomo *central* que aumenta os ângulos de ligação. Nessas situações, a molécula com o átomo central mais eletronegativo tem os ângulos maiores. Exemplos adicionais podem ser encontrados na Tabela 3.6, em que moléculas com os mesmos átomos externos, mas com diferentes átomos centrais, são mostradas na mesma coluna.

EXERCÍCIO 3.4

Qual molécula tem o menor ângulo em cada série?

- OSeF₂ OSeCl₂ OSeBr₂ (ângulo halogênio–Se–halogênio)
- SbCl₃ SbBr₃ SbI₃
- PI₃ AsI₃ SbI₃

Efeitos do tamanho

Nos exemplos considerados até agora, os átomos mais eletronegativos também eram os menores. Por exemplo, o menor halogênio, flúor, também é o mais eletronegativo. Consequentemente, poderíamos ter previsto as tendências em ângulos com base no tamanho atômico, com os átomos menores sendo capazes de ficar mais próximos. É importante considerar também situações em que o tamanho e a eletronegatividade podem ter efeitos opostos, onde um grupo externo menor é *menos* eletronegativo do que um grupo maior, ligado a um átomo central. Por exemplo:

Molécula	Ângulo C—N—C (°)
N(CH ₃) ₃	110,9
N(CF ₃) ₃	117,9

Neste caso, poderíamos prever por RPECV que os grupos CF₃ mais eletronegativos levariam a um menor ângulo de ligação, porque puxariam os elétrons mais fortemente do que os grupos CH₃. O ângulo de ligação em N(CF₃)₃ é na verdade 7° maior do que em N(CH₃)₃ sugerindo, neste caso, que o tamanho seja o fator mais importante, com os grupos CF₃ maiores exigindo mais espaço. O ponto no qual o tamanho dos átomos e grupos externos torna-se mais importante do

que a eletronegatividade pode ser difícil de prever, mas o potencial dos grandes átomos e grupos externos para afetar a forma molecular não deve ser descartado.

Moléculas tendo o número estérico = 5

Para átomos do grupo principal tendo um número estérico 5, é instrutivo considerar os comprimentos de ligação relativos para as posições axiais e equatoriais. Por exemplo, em PCl_5 , SF_4 e ClF_3 , as distâncias do átomo central-axial são maiores que as distâncias para os átomos equatoriais, como mostrado na **Figura 3.17**. Esse efeito tem sido atribuído à maior repulsão dos pares isolados e ligantes com átomos em posições axiais (três interações de 90°) do que com átomos em posições equatoriais (duas interações de 90°).

Além disso, há uma tendência para grupos menos eletronegativos ocuparem posições equatoriais, semelhantes aos pares isolados e aos átomos com ligações múltiplas. Por exemplo, em compostos de fósforo com átomos de flúor e de cloro, em todos os casos os cloros ocupam posições equatoriais (**Figura 3.18**). A mesma tendência é mostrada em compostos com fórmulas PF_4CH_3 , $\text{PF}_3(\text{CH}_3)_2$ e $\text{PF}_2(\text{CH}_3)_3$, com os grupos CH_3 menos eletronegativos também equatoriais (**Figura 3.19**). É possível vislumbrar a densidade de elétrons da ligação $\text{P}-\text{A}$, em que A é o átomo menos eletronegativo, sendo concentrado mais perto do fósforo nesses casos, levando a uma preferência por posições equatoriais por semelhante raciocínio aplicado aos pares isolados e às ligações múltiplas.

Os efeitos relativos sobre os ângulos das ligações por átomos menos eletronegativos, no entanto, normalmente são menores do que para pares isolados e ligações múltiplas. Por exemplo, o ângulo de ligação para posições equatoriais opostas ao átomo de Cl em PF_4Cl é apenas ligeiramente inferior a 120° , em contraste com a maior redução dos ângulos comparáveis em SF_4 e SOF_4 (**Figura 3.20**).

Prever estruturas em alguns casos é um desafio. Compostos de fósforo contendo átomos de flúor e grupos CF_3 fornecem um exemplo intrigante. CF_3 é um grupo retirador de elétrons cuja eletronegatividade foi calculada como sendo comparável a dos átomos halogênicos mais eletronegativos.^{VIII} CF_3 favorece as posições equatoriais mais fortemente do que F? São conhecidos compostos de fósforo trigonais bipiramidais contendo números diferentes de F e grupos CF_3 com grupos CF_3 tanto axiais quanto equatoriais (**Figura 3.21**). Quando dois ou três grupos CF_3 estão presentes, explicar as orientações é realmente um desafio: esses grupos são axiais em $\text{PF}_3(\text{CF}_3)_2$, mas equatoriais em $\text{PF}_2(\text{CF}_3)_3$. Em ambos os casos, a estrutura mais simétrica, com grupos equatoriais idênticos, é a preferida.^{IX}

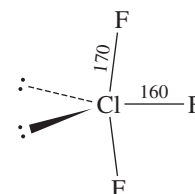
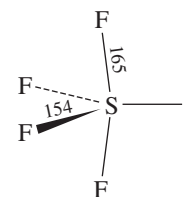
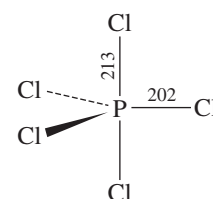


FIGURA 3.17 Distâncias das ligações em PCl_5 , SF_4 e ClF_3 .

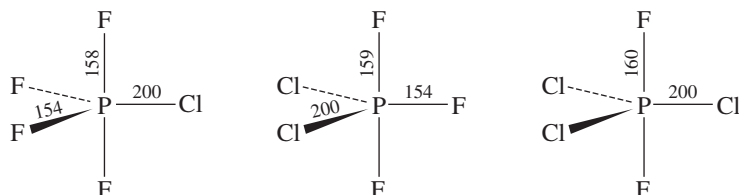


FIGURA 3.18 PCIF_4 , PCl_2F_3 e PCl_3F_2 .

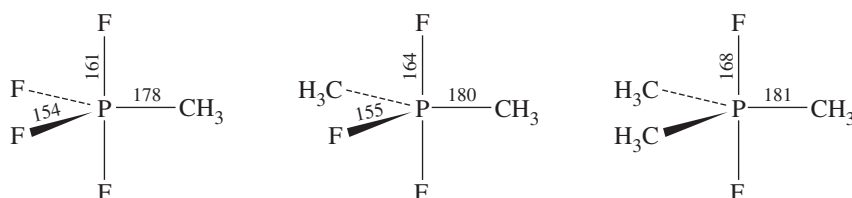


FIGURA 3.19 PF_4CH_3 , $\text{PF}_3(\text{CH}_3)_2$ e $\text{PF}_2(\text{CH}_3)_3$.

^{VIII} Para uma análise das diferentes abordagens a fim de determinar a eletronegatividade de CF_3 , consulte J. E. True, T. D. Thomas, R. W. Winter, G. L. Gard, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 4437.

^{IX} Consulte H. Oberhammer, J. Grobe, D. Le Van, *Inorg. Chem.*, **1982**, 21, 275 para obter uma discussão sobre essas estruturas.

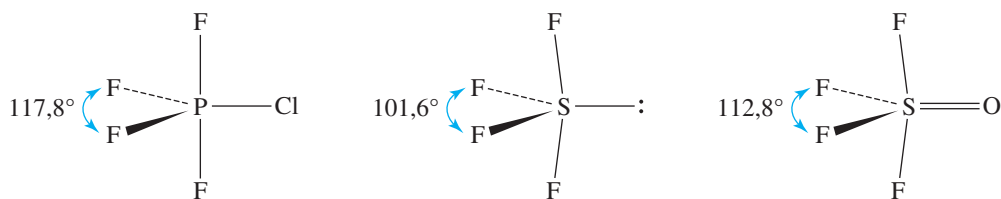


FIGURA 3.20 Ângulos de ligação em PF_4Cl , SF_4 e SOF_4 .

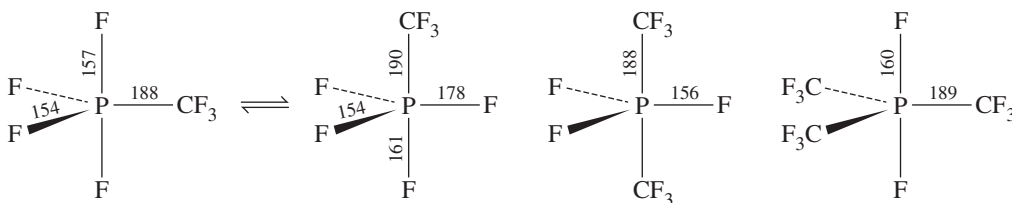
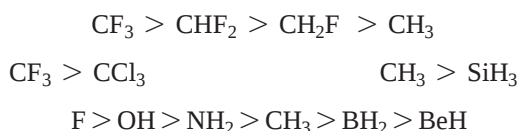


FIGURA 3.21 PF_4CF_3 , $\text{PF}_3(\text{CF}_3)_2$ e $\text{PF}_2(\text{CF}_3)_3$.

Eletronegatividades do grupo

Como é o caso de átomos individuais, várias abordagens foram adotadas para estimar a capacidade de atração de elétrons de grupos como CH_3 , CF_3 e OH , que podem ser ligados a átomos centrais. Por exemplo, seria esperado que um grupo CF_3 atraísse os elétrons mais fortemente do que um grupo CH_3 , afetando potencialmente as formas moleculares e as reatividades, e, portanto, deveria ser atribuído ao CF_3 uma maior eletronegatividade quando comparado ao CH_3 . Embora os valores de eletronegatividade publicados para o grupo concordem que CF_3 é mais eletro-negativo que CH_3 , os valores relatados variam amplamente, 2,71–3,45 para CF_3 e 2,45–3,05 para CH_3 .^X

Apesar da grande variação nos valores propostos de eletronegatividade do grupo, as tendências surgem quando examinamos conjuntos de valores determinados por diferentes métodos de cálculo que seguem expectativas baseadas na eletronegatividade dos átomos componentes, como no caso de CF_3 e CH_3 . Exemplos em ordem decrescente de eletronegatividade do grupo incluem os seguintes:



O conceito de eletronegatividade de grupo levanta uma questão interessante: os ângulos podem ser classificados com segurança usando as diferenças de eletronegatividade para um conjunto de moléculas relacionadas, que contêm *tanto* grupos *quanto* único átomo ligado ao átomo central? Considere as moléculas na Figura 3.22. A ligação S—F tem a maior diferença de eletronegatividade, e o ângulo F—S—F em SO_2F_2 é, como esperado, o mais agudo dos ângulos X—S—X. A eletronegatividade média aproximada do grupo OH (3,5), CF_3 , (3,1) e CH_3 (2,6) em comparação com Cl (2,869 unidades de Pauling) sugere que o ângulo X—S—X em $\text{SO}_2(\text{OH})_2$ e $\text{SO}_2(\text{CF}_3)_2$ deveria ser mais agudo do que em SO_2Cl_2 . Na verdade, o ângulo correspondente em SO_2Cl_2 é mais agudo do que nas moléculas anteriores, uma

^X Para as comparações dos valores de eletronegatividade do grupo e referências associadas, consulte M. D. Moran, J-P. Jones, A. A. Wilson, S. Houle, G. K. S. Prakash, G. A. Olah, N. Vasdev, *Chem. Educator*, **2011**, 16, 164 e L. D. Garner O'Neale, A. F. Bonamy, T. L. Meek, B. G. Patrick, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **2003**, 639, 151.

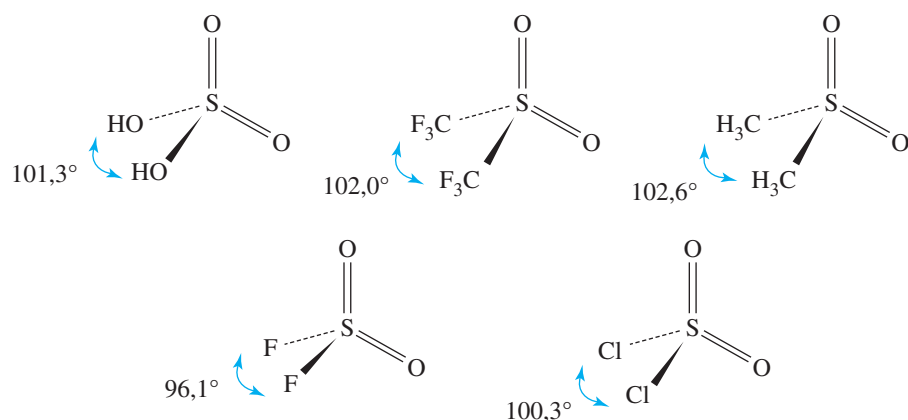


FIGURA 3.22 Ângulos de ligação e eletronegatividade do grupo.

prova da importância de se considerar o tamanho ao prever os ângulos de ligação. Embora a ordem dos ângulos de ligação para $\text{SO}_2(\text{OH})_2 < \text{SO}_2(\text{CF}_3)_2 < \text{SO}_2(\text{CH}_3)_2$ seja compatível com a ordem de eletronegatividade do grupo, a pequena diferença entre esses ângulos (1,3°) é surpreendente, com base na variação relativamente grande (~0,9 unidade) na eletronegatividade do grupo. Em contraste, a diferença de eletronegatividade entre F e Cl (1,324 unidades de Pauling) é apenas um pouco maior. No entanto, o resultado é uma diferença grande, de 4,2° nos ângulos X—S—X. A previsão do ângulo de ligação depende claramente de vários fatores. O tamanho e a possível formação de ligação de hidrogênio entre átomos externos e grupos também podem afetar os ângulos e distâncias.

EXERCÍCIO 3.5

Discuta resumidamente as seguintes observações:

- O ângulo de ligação em NCl_3 é quase 5 graus maior do que em NF_3 .
- A distância axial S—F em SOF_3 é maior que a distância S—F equatorial.
- Em $\text{Te}(\text{CH}_3)_2\text{I}_2$ os grupos metila estão em posições equatoriais, em vez de axiais.
- O ângulo de ligação O—S—O em $\text{FSO}_2(\text{OCH}_3)$ é maior do que em $\text{FSO}_2(\text{CH}_3)$.

3.2.4 Empacotamento do ligante próximo

O modelo do **empacotamento do ligante próximo (ELP)** desenvolvido por Gillespie²³ usa as distâncias entre átomos externos em moléculas, como um guia para as formas moleculares. Para uma série de moléculas com o mesmo átomo central, as distâncias *não* ligadas^{XI} entre os átomos externos são compatíveis, mas os ângulos e os comprimentos de ligação são modificados. Os resultados da abordagem ELP são em muitas maneiras consistentes com as do modelo RPECV, mas enfocam principalmente os átomos externos em vez do ambiente imediato do átomo central.

Por exemplo, verificou-se que em uma série de compostos de boro, BF_2X e BF_3X , a distância flúor-flúor permaneceu quase constante para uma grande variedade de grupos X, mesmo se o número estereo mudasse de 3 para 4, como mostrado na Tabela 3.7. Resultados semelhantes foram obtidos para uma variedade de outros átomos centrais: distâncias cloro-cloro *não* ligado foram semelhantes nos compostos em que o átomo central era o carbono, distâncias oxigênio-oxigênio não ligado foram semelhantes quando o átomo central era berílio, e assim por diante.²⁴

^{XI} Três pontos (· · ·) serão usados para designar as distâncias entre os átomos que não são diretamente ligados de maneira covalente uns aos outros.

TABELA 3.7 Dados do modelo do empacotamento do ligante próximo

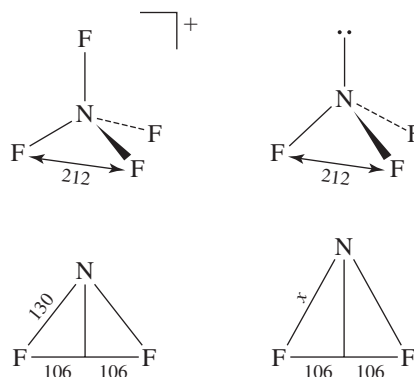
Molécula	Número de coordenação de B	Distância B—F (pm)	Ângulo FBF (°)	Distância F...F (pm)
BF ₃	3	130,7	120,0	226
BF ₂ OH	3	132,3	118,0	227
BF ₂ NH ₂	3	132,5	117,9	227
BF ₂ Cl	3	131,5	118,1	226
BF ₂ H	3	131,1	118,3	225
BF ₂ BF ₂	3	131,7	117,2	225
BF ₄ [−]	4	138,2	109,5	226
BF ₃ CH ₃ [−]	4	142,4	105,4	227
BF ₃ CF ₃ [−]	4	139,1	109,9	228
BF ₃ PH ₃	4	137,2	112,1	228
BF ₃ NMe ₃	4	137,2	111,5	229

Fonte: R. J. Gillespie e P. L. A. Popelier, *Chemical Bonding and Molecular Geometry*, Oxford University Press, New York, 2001, p. 119; Tabela 5.3, R. J. Gillespie, *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, 197, 51.

No modelo de ELP, ligantes (átomos externos) são vistos exibindo um raio específico quando ligados a um determinado átomo central.^{XII} Se os átomos externos ficam firmemente unidos, como se presume neste modelo, a distância entre os núcleos dos átomos irá então ser a soma dos raios dos ligantes. Por exemplo, um átomo de flúor, quando ligado a um boro central, tem um raio ligante de 113 pm. Quando dois átomos de flúor estão ligados a um boro central, como nos exemplos na Tabela 3.7, a distância entre seus núcleos será a soma dos raios ligantes, neste caso 226 pm. Esse valor corresponde às distâncias de F...F dos exemplos na tabela. Na discussão a seguir, são apresentados exemplos de como essa abordagem pode ser usada para descrever as formas moleculares.

Empacotamento do ligante próximo (ELP) e distâncias de ligação

O modelo ELP prevê que as distâncias entre átomos não ligados em moléculas permaneçam aproximadamente as mesmas, mesmo se forem alterados os ângulos em torno do átomo central. Por exemplo, as distâncias flúor-flúor em NF₄⁺ e NF₃ são ambas de 212 pm, mesmo que os ângulos F—N—F sejam significativamente diferentes (**Figura 3.23**).

**FIGURA 3.23** NF₄⁺ e NF₃.

^{XII} Valores dos raios ligantes podem ser encontrados em R. J. Gillespie, E. A. Robinson, *Compt. Rend. Chimie*, **2005**, 8, 1631.

RPECV prevê que NF_3 deve ter o menor ângulo de ligação, e ele faz: $102,3^\circ$ em comparação com o ângulo tetraédrico de $109,5^\circ$ em NF_4^+ . Como a distância $\text{F} \cdots \text{F}$ permanece essencialmente inalterada, a distância $\text{N}-\text{F}$ em NF_3 deve ser superior a 130 pm em NF_4^+ . Isso pode ser ilustrado por meio da trigonometria simples, como também mostrado na Figura 3.23. Em NF_3 , uma vez que

$$\sin\left(\frac{102,3^\circ}{2}\right) = \frac{\frac{1}{2}(\text{F} \cdots \text{F} \text{ distância})}{x},$$

$$x = \text{distância de ligação N}-\text{F} = \frac{106 \text{ pm}}{\sin 51,15^\circ} = 136 \text{ pm (experimental: 136,5 pm)}$$

Como esperado, quanto menor for o ângulo $\text{F}-\text{N}-\text{F}$, maior deve ser a ligação $\text{N}-\text{F}$.

Em resumo, o modelo ELP complementa a abordagem RPECV. Considerando que RPECV prevê que um par isolado causará um menor ângulo de ligação no lado oposto, ELP prevê que as distâncias entre átomos externos (não ligados entre si) devem permanecer essencialmente inalteradas, exigindo maiores distâncias entre o átomo central e o átomo externo. Um átomo que tem ligações múltiplas a um átomo central tem um efeito semelhante, conforme mostrado no exemplo a seguir.

EXEMPLO 3.6

Em PF_4^+ as distâncias $\text{F} \cdots \text{F}$ e $\text{P}-\text{F}$ são 238 pm e 145,7 pm, respectivamente. Preveja a distância $\text{P}-\text{F}$ em POF_3 , que tem um ângulo $\text{F}-\text{P}-\text{F}$ de $101,1^\circ$.

SOLUÇÃO

O modelo ELP prevê que as distâncias $\text{F} \cdots \text{F}$ devem ser aproximadamente as mesmas em ambas as estruturas. Esboços semelhantes aos da Figura 3.23 podem ser traçados para ilustrar os ângulos opostos à ligação dupla:

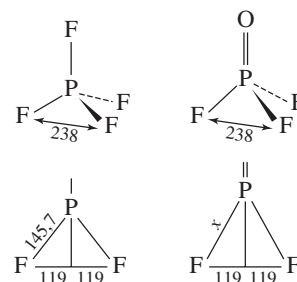
Nesta situação,

$$x = \text{distância de ligação P}-\text{F} = \frac{119 \text{ pm}}{\sin 50,55^\circ} = 154 \text{ pm (experimental: 152 pm)}$$

(A distância $\text{F} \cdots \text{F}$ real em POF_3 é 236 pm, ligeiramente mais curta do que em PF_4^+ . Se esse valor for usado no cálculo $x = 153$ pm, teremos uma melhor correspondência para o valor experimental.)

No exemplo, o modelo ELP prevê que as duas estruturas terão aproximadamente o mesmo tamanho trigonal básico do flúor. Uma distância $\text{P}-\text{F}$ mais longa e um ângulo $\text{F}-\text{P}-\text{F}$ menor são consistentes com a abordagem RPECV, que poderia prever um menor ângulo de ligação em consequência da repulsão pelos elétrons na dupla ligação.

EXERCÍCIO 3.6 Essa abordagem serve para diferentes números estéreos? BCl_3 tem distâncias $\text{B}-\text{Cl}$ e $\text{F} \cdots \text{F}$ de 174 e 301 pm. Usando o modelo ELP, prever a distância $\text{B}-\text{Cl}$ em BCl_4^- e comparar com o valor experimental de 183 pm.



Gillespie e Popelier também descreveram diversas outras abordagens à geometria molecular, com suas vantagens e desvantagens.²⁵ E em uma entrevista Gillespie forneceu perspectivas adicionais sobre RPECV, ELP e conceitos relacionados, além de interessantes fundamentações históricas.²⁶

3.3 Polaridade molecular

Quando átomos com diferentes eletronegatividades são ligados, a molécula resultante tem ligações polares, com os elétrons da ligação concentrados, talvez muito ligeiramente, no átomo mais eletronegativo. Quanto maior for a diferença de eletronegatividade, mais polar será a ligação. Como resultado, as ligações são dipolares, com extremidades relativamente positivas e negativas. Esta polaridade pode causar interações específicas entre as moléculas, dependendo da estrutura molecular geral.

Experimentalmente, a polaridade das moléculas é mensurada indiretamente por meio da medição da constante dielétrica, que é a relação entre a capacitância de uma célula preenchida com a substância a ser medida com a capacitância da mesma célula com um vácuo entre os eletrodos. A orientação das moléculas polares no campo elétrico anula parcialmente o efeito do campo e resulta em uma maior constante dielétrica. Medições em diferentes temperaturas permitem o cálculo do **momento dipolar** para a molécula, definido como $\mu = Qr$, onde r é a distância entre os centros de carga positiva e negativa e Q é a diferença entre essas cargas.^{XIII}

Momentos dipolares de moléculas diatômicas podem ser calculados diretamente. Em moléculas mais complexas, a adição de vetor dos momentos dipolares da ligação individual dá o momento dipolar molecular líquido. No entanto, geralmente não é possível calcular os dipolos moleculares diretamente a partir de dipolos de ligação. A **Tabela 3.8** mostra os momentos dipolares experimentais e calculados dos clorometanos. Os valores calculados pelos vetores usam os momentos dipolares das ligações C—H e C—Cl de $1,3 \times 10^{-30}$ e $4,9 \times 10^{-30}$ C m, respectivamente e os ângulos de ligação tetraédricos. Claramente, calcular os momentos dipolares é mais complexo do que simplesmente somar os vetores para os momentos de ligação individual. No entanto, para muitos propósitos, uma abordagem qualitativa é suficiente.

Os momentos dipolares de NH_3 , H_2O e NF_3 (**Figura 3.24**) revelam o efeito frequentemente drástico dos pares isolados. Na amônia, as polaridades de ligação N—H médias e o par isolado apontam na mesma direção, resultando em um grande momento dipolar. A água tem um momento dipolar ainda maior. As polaridades das ligações O—H e os dois pares isolados resultam em polaridades que se reforçam mutuamente. Por outro lado, o NF_3 tem um momento dipolar muito pequeno, o resultado da polaridade das três ligações N—F opondo-se ao par isolado rico em elétrons. A soma dos três momentos de ligação N—F é maior do que o efeito do par isolado, e o par isolado é a extremidade positiva da molécula. Em casos como os de NF_3 e SO_2 com polaridades opostas, a direção do dipolo não é facilmente prevista. SO_2 tem um grande momento dipolar (1,63 D), com a polaridade do par isolado superando as ligações S—O, e o átomo de enxofre parcialmente negativo, mesmo que o oxigênio seja mais eletronegativo.

Moléculas com momentos dipolares interagem eletrostaticamente umas com as outras e com outras moléculas polares. Quando os dipolos são grandes o suficiente, as moléculas se orientam com a extremidade positiva de uma molécula, em direção à extremidade negativa da outra e o resultado são pontos de fusão e ebulição mais elevados. Detalhes dos efeitos mais drásticos são mostrados na discussão de hidrogênio no final deste capítulo e no Capítulo 6.

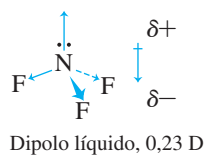
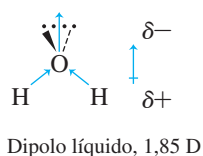
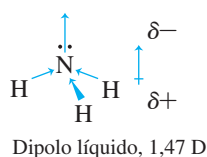


FIGURA 3.24 Dipolos de ligação e dipolos moleculares.

TABELA 3.8 Momentos dipolo de clorometanos

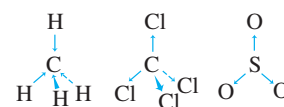
Molécula	Experimental (D)	Calculado a partir de vetores (D)
CH_3Cl	1,90	1,77
CH_2Cl_2	1,60	2,008
CHCl_3	1,04	1,82

Fonte: Dados experimentais, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 92nd ed., Taylor and Francis Group, LLC, 2011–2012, pp. 9–54, 9–55, and 9–59.

^{XIII} A unidade do SI para o momento dipolar é um medidor de Coulomb-metro (C m), mas uma unidade comumente usada é o Debye (D). Um D = $3,33564 \times 10^{-30}$ C m.

Por outro lado, se a molécula tiver uma estrutura altamente simétrica, ou se as polaridades das ligações diferentes cancelarem umas às outras, a molécula como um todo poderá não ter um momento dipolar líquido, mesmo que as ligações individuais forem completamente polares. Moléculas tetraédricas como CH_4 e CCl_4 , moléculas e íons trigonais como SO_3 , NO_3^- e CO_3^{2-} e moléculas tendo átomos externos idênticos para números estéreos 5 e 6 como PCl_5 e SF_6 são todas apolares. A ligação C—H tem polaridade muito pequena, mas as ligações em outras moléculas e íons são bastante polares. Em todos estes casos, a soma de todas as ligações polares é zero, por causa da simetria das moléculas, conforme mostrado na **Figura 3.25**.

Mesmo moléculas apolares participam de atrações intermoleculares. Pequenas flutuações da densidade de elétrons em tais moléculas criam pequenos dipolos com tempo de vida extremamente curto. Esses dipolos, por sua vez, atraem ou repelem os elétrons em moléculas adjacentes, induzindo a formação de dipolos nelas também. O resultado é uma atração global entre as moléculas. Essas forças de atração são chamadas **forças de London** ou **forças de dispersão**, e tornam possível a liquefação dos gases nobres e das moléculas apolares – como hidrogênio, nitrogênio e dióxido de carbono. Como regra geral, as forças de London se tornam mais importantes à medida que o número de elétrons aumenta em uma molécula. Geralmente, uma contagem crescente de elétrons aumenta a blindagem da carga nuclear, tornando a nuvem de elétrons mais polarizada e sensível à perturbação de dipolos externos.



Dipolo líquido zero para os três

FIGURA 3.25 Cancelamento de dipolos de ligação por causa da simetria molecular.

3.4 Ligação com hidrogênio

Amônia, água e fluoreto de hidrogênio têm pontos de ebulição muito mais elevados do que outras moléculas semelhantes, como mostrado na **Figura 3.26**. Estes pontos de ebulição altos são causados por ligações de hidrogênio, nas quais os átomos de hidrogênio ligados ao flúor, oxigênio ou nitrogênio também formam ligações mais fracas com um par isolado de elétrons em outro nitrogênio, oxigênio ou flúor. As ligações entre o hidrogênio e esses átomos fortemente eletronegativos são muito polares, com uma carga parcial positiva sobre o hidrogênio. Esse hidrogênio parcialmente positivo é fortemente atraído para o nitrogênio, oxigênio ou flúor parcialmente negativo das moléculas vizinhas. No passado, as atrações entre estas moléculas eram consideradas principalmente de natureza eletrostática, mas uma abordagem alternativa do orbital molecular (descrita nos Capítulos 5 e 6) dará uma descrição mais completa deste fenômeno. Independentemente da explicação detalhada das forças envolvidas na ligação do hidrogênio, o hidrogênio fortemente positivo e os pares isolados fortemente negativos tendem a se alinhar e a manter as moléculas juntas. Outros átomos com alta eletronegatividade, como o cloro, também podem ativar a formação de ligações de hidrogênio em moléculas polares tais como clorofórmio, CHCl_3 . A definição de quais átomos podem participar de ligações com o hidrogênio se expandiu drasticamente além dos átomos tradicionais de N, O, e F, conforme descrito no Capítulo 6.

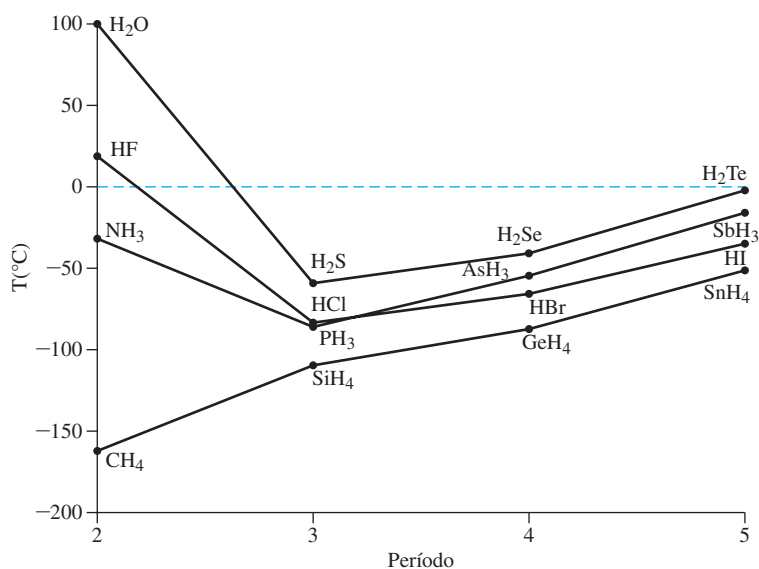


FIGURA 3.26 Pontos de ebulição dos compostos de hidrogênio.

Em geral, os pontos de ebulição sobem com o aumento do peso molecular, tanto porque a massa adicional requer uma temperatura mais elevada para o movimento rápido das moléculas quanto porque o maior número de elétrons nas moléculas mais pesadas fornece maiores forças de London. A diferença de temperatura entre o ponto de ebulição real da água e a extrapolação da linha que conecta os pontos de ebulição dos compostos análogos mais pesados é de quase 200 °C. A amônia e o fluoreto do hidrogênio têm diferenças semelhantes, porém menores, entre os valores extrapolados para suas famílias. A água possui um efeito muito maior, porque cada molécula pode ter até quatro ligações de hidrogênio (duas através de pares isolados e duas através de átomos de hidrogênio). O fluoreto de hidrogênio pode ter em média não mais que duas ligações de hidrogênio, pois o fluoreto do hidrogênio tem apenas um hidrogênio.

A água tem outras propriedades incomuns por causa das ligações de hidrogênio. Por exemplo, o ponto de congelamento da água é muito maior do que o de moléculas semelhantes. Uma característica ainda mais marcante é a diminuição da densidade da água à medida que congela. A estrutura tetraédrica em torno de cada átomo de oxigênio, com duas ligações regulares de hidrogênio e duas ligações de hidrogênio com outras moléculas, requer uma estrutura muito aberta, com grandes espaços entre as moléculas de gelo (**Figura 3.27**). Isso faz com que o sólido seja menos denso que a água líquida ao redor, então o gelo flutua. A vida na Terra seria muito diferente se não fosse assim. Lagos, rios e oceanos iriam congelar de baixo para cima, cubos de gelo afundariam e pescar no gelo seria impossível. Os resultados são difíceis de imaginar, mas certamente exigiria uma biologia e uma geologia muito diferentes. As mesmas forças causam a formação de cadeias de proteína (**Figura 3.28**) e de moléculas de ácido polinucleico; uma combinação de ligações de hidrogênio com outras forças dipolares impõe uma estrutura secundária considerável a essas moléculas grandes. Na Figura 3.28(a), ligações de hidrogênio entre os átomos de oxigênio da carbonila e os hidrogênios ligados a átomos de nitrogênio mantêm a molécula numa estrutura helicoidal. Na Figura 3.28(b), ligações de hidrogênio semelhantes suportam as cadeias peptídicas em posição paralela; os ângulos de ligação das cadeias resultam na aparência de uma folha plissada formada pelos peptídeos. Estas são duas das muitas estruturas diferentes que podem ser formadas por peptídeos, dependendo dos grupos de cadeia lateral R e do meio ambiente circundante.

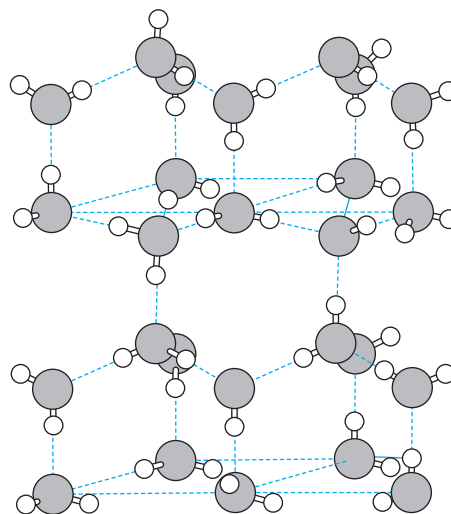


FIGURA 3.27 A estrutura aberta do gelo. (Brown & Lemay, *Chemistry: Central Science*, 4th Ed., © 1988, pp. 628, 946.) As linhas retangulares são incluídas para facilitar a visualização; toda ligação é entre átomos de hidrogênio e oxigênio.

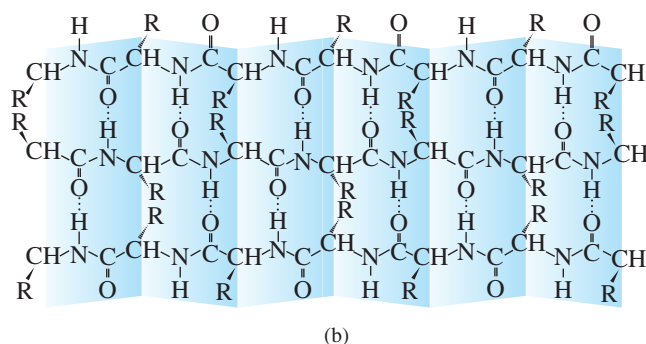
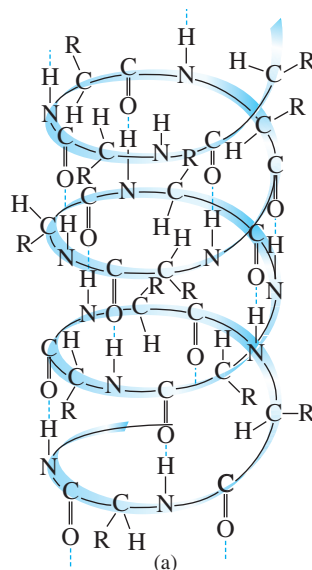


FIGURA 3.28 Estruturas de proteína ligadas ao hidrogênio. (a) Uma proteína α -hélice. Carbonil peptídico e hidrogênios N—H em voltas adjacentes da hélice são hidrogênio ligados. (Brown & Lemay, *Chemistry: Central Science*, 4th Ed., © 1988, pp. 628, 946. Reimpresso e reproduzido eletronicamente com permissão de Pearson Education Inc, Upper Saddle River, NJ 07458.) A disposição de folha plissada é mostrada em (b). Cada grupo carbonila do peptídeo é ligado a um hidrogênio N—H em uma cadeia peptídica adjacente. (Wade LG. *Organic Chemistry*. 1. ed., ©1988. Reimpresso com permissão e reproduzido eletronicamente de Pearson Education Inc, Upper Saddle River, NJ 07458.)

Outro exemplo é uma teoria da anestesia por moléculas que não formam ligações de hidrogênio como ciclopropano, clorofórmio e óxido nitroso, proposto por Pauling.²⁷ Essas moléculas são do tamanho e da forma que pode caber ordenadamente em uma estrutura de água ligada a hidrogênio, com espaços abertos ainda maiores do que o gelo comum. Tais estruturas, com moléculas presas em buracos de um sólido, são chamadas de **clatratos**. Pauling propôs que microcristais semelhantes ligados ao hidrogênio se formam até mesmo mais prontamente no tecido nervoso por causa da presença de outros solutos no tecido. Estes microcristais então poderiam interferir com a transmissão de impulsos nervosos. Estruturas semelhantes de metano e água mantêm grandes quantidades de metano nas calotas polares. A quantidade de metano em tais cristais pode ser tão grande que se queimam, se forem acesos.²⁸

Interações mais específicas envolvendo o compartilhamento de pares de elétrons entre moléculas serão discutidas no contexto da química ácido-base no Capítulo 6.

Referências

1. G. N. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.*, **1916**, 38, 762; *Valence and the Structure of Atoms and Molecules*, Chemical Catalogue Co., New York, 1923.
2. L. Suidan, J. K. Badenhoop, E. D. Glendening, F. Weinhold, *J. Chem. Educ.*, **1995**, 72, 583; J. Cioslowski, S. T. Mixon, *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 3209; E. Magnusson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 7940.
3. A. G. Sharpe, "Cyanides and Fulminates," in G. Wilkinson, R. D. Gillard e J. S. McClevert, eds., *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 2, Pergamon Press, New York, 1987, pp. 12 – 14.
4. N. V. Sidgwick, H. M. Powell, *Proc. R. Soc.*, **1940**, A176, 153.
5. R. J. Gillespie, R. S. Nyholm, *Q. Rev. Chem. Soc.*, **1957**, XI, 339; R. J. Gillespie, *J. Chem. Educ.*, **1970**, 47, 18; e R. J. Gillespie,

- Coord. Chem. Rev.*, **2008**, 252, 1315. A última referência fornece uma sinopse útil dos 50 anos do modelo RPECV.
- G. M. Barrow, *Physical Chemistry*, 6th ed., McGraw-Hill, New York, 1988, pp. 567 – 699; R. S. Drago, *Physical Methods for Chemists*, 2nd ed., Saunders College Publishing, Philadelphia, 1977, pp. 689 – 711.
 - J. L. Hoard, W. J. Martin, M. E. Smith, J. F. Whitney, *J. Am. Chem. Soc.*, **1954**, 76, 3820.
 - A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5th ed., Oxford University Press, New York, 1984, p. 390.
 - N. Vasdev, M. D. Moran, H. M. Tuononen, R. Chirakal, R. J. Suontamo, A. D. Bain, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 8997.
 - Veja, por exemplo, S. Hoyer, T. Emmler, K. Seppelt, *J. Fluorine Chem.*, **2006**, 127, 1415, e demais referências sobre as várias modificações estruturais de XeF_6 .
 - R. J. Gillespie and I. Hargittai, *The VSEPR Model of Molecular Geometry*, Allyn & Bacon, Boston, 1991, p. 77.
 - J. B. Mann, T. L. Meek, E. T. Knight, J. F. Capitani, L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 5132.
 - L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 9003.
 - L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd ed., 1960, Cornell University Press, Ithaca, NY; A. L. Allred, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1961**, 17, 215.
 - R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, **1934**, 2, 782; **1935**, 3, 573; W. Moffitt, *Proc. R. Soc. (London)*, **1950**, A202, 548; R. G. Parr, R. A. Donnelly, M. Levy, W. E. Palke, *J. Chem. Phys.*, **1978**, 68, 3801; R. G. Pearson, *Inorg. Chem.*, **1988**, 27, 734; S. G. Bratsch, *J. Chem. Educ.*, **1988**, 65, 34, 223.
 - A. L. Allred, E. G. Rochow, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1958**, 5, 264.
 - R. T. Sanderson, *J. Chem. Educ.*, **1952**, 29, 539; **1954**, 31, 2, 238; *Inorganic Chemistry*, Van Nostrand-Reinhold, New York, 1967.
 - R. G. Pearson, *Acc. Chem. Res.*, **1990**, 23, 1.
 - L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 9003; J. B. Mann, T. L. Meek, L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 2780; J. B. Mann, T. L. Meek, E. T. Knight, J. F. Capitani, L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 5132.
 - J. Hinze, H. H. Jaffé, *J. Am. Chem. Soc.*, **1962**, 84, 540; *J. Phys. Chem.*, **1963**, 67, 1501; J. E. Huheey, *Inorganic Chemistry*, 3rd ed., Harper & Row, New York, 1983, pp. 152 – 156.
 - L. R. Murphy, T. L. Meek, A. L. Allred, L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 5867.
 - L. C. Allen, J. E. Huheey, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1980**, 42, 1523.
 - R. J. Gillespie, *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, 197, 51.
 - R. J. Gillespie e P. L. A. Popelier, *Chemical Bonding and Molecular Geometry*, Oxford, New York, 2001, pp. 113 – 133 e demais referências citadas.
 - R. J. Gillespie e P. L. A. Popelier, *Chemical Bonding and Molecular Geometry*, Oxford University Press, New York, 2001, pp. 134 – 180.
 - L. Cardellini, *J. Chem. Educ.*, **2010**, 87, 482.
 - L. Pauling, *Science*, **1961**, 134, 15.
 - L. A. Stern, S. H. Kirby, W. B. Durham, *Science*, **1996**, 273, 1765 (imagem da capa), 1843.

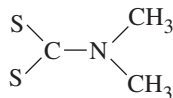
Referências gerais

Boas fontes para informações sobre comprimentos de ligação e ângulos de ligação são as obras de Wells, Greenwood e Earnshaw, e Cotton e Wilkinson citadas no Capítulo 1. Comentários de diagramas de elétron-pontos e cargas formais podem ser encontrados em textos de química geral. Uma das melhores referências para RPECV ainda é o artigo inicial por R. J. Gillespie e R. S. Nyholm, *Q. Rev. Chem. Soc.*, **1957**, XI, 339–380. Exposições mais recentes da teoria são encontradas em R. J. Gillespie e I. Hargittai, *The VSEPR Model of Molecular Geometry*, Allyn & Bacon, Boston, 1991, e R. J. Gillespie e P. L. A. Popelier, *Chemical Bonding and Molecular Geometry: From Lewis to Electron Densities*, Oxford University Press, New York, 2001. Este último também apresenta uma introdução útil para o modelo do empacotamento do ligante próximo (ELP). Gillespie também for-

neceu uma retrospectiva sobre RPECV em R. J. Gillespie, *Coord. Chem. Rev.*, **2008**, 252, 1315, e ele e Robinson compararam as descrições de RPECV, ELP e valência-ligação da geometria molecular em R. J. Gillespie e E. A. Robinson, *Chem. Soc. Rev.*, **2005**, 34, 396. Uma perspectiva adicional sobre ELP, RPECV e tópicos relacionados é fornecida por uma entrevista com Gillespie em L. Cardellini, *J. Chem. Ed.*, **2010**, 87, 482. Discussões sobre orbitais moleculares para as formas de muitas das mesmas moléculas são apresentadas em B. M. Gimarc, *Molecular Structure and Bonding*, Academic Press, New York, 1979, e J. K. Burdett, *Molecular Shapes*, John Wiley & Sons, New York, 1980. Duas perspectivas interessantes sobre as estruturas de Lewis são encontradas em G. H. Purser, *J. Chem. Educ.*, **1999**, 76, 1013 e R. F. See, *J. Chem. Educ.*, **2009**, 86, 1241.

Problemas

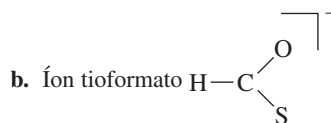
- 3.1** O íon dimetilditiocarbamato, $[\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2]^-$, tem a seguinte estrutura:



- Mostre as estruturas de ressonância importantes deste íon, incluindo as cargas formais, sempre que necessário. Selecione a estrutura de ressonância susceptível para fornecer a melhor descrição deste íon.
 - Repita o procedimento para o íon dimetiltiocarbamato, $[\text{OSCN}(\text{CH}_3)_2]^-$.
- 3.2** Várias estruturas de ressonância são possíveis para cada um dos seguintes íons. Para cada um deles, desenhe essas estruturas de ressonância, defina as cargas formais e selecione a estrutura

de ressonância com maior probabilidade de fornecer a melhor descrição desse íon.

- a.** Íon selenocianato, SeCN^-



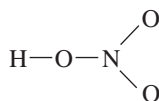
- c.** Ditiocarbonato, $[\text{S}_2\text{CO}]^{2-}$ (C é central)

- 3.3** Desenhe as estruturas de ressonância para os íons isoeletrônicos NSO^- e SNO^- e atribua as cargas formais. Qual íon é provavelmente mais estável?
- 3.4** Três isômeros com a fórmula N_2CO são conhecidos: ONCN (cianeto de nitrosila), ONNC (isocianeto de nitrosila) e NOCN (cianeto de isonitrosila). Desenhe as estruturas de ressonância

mais importantes destes isômeros e determine as cargas formais. Qual isômero você prevê que seja a forma mais estável (de menor energia)? (Ver G. Maier, H. P. Reinschauer, J. Eckwert, M. Naumann, M. De Marco, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1997**, 36, 1707.)

3.5 Mostre as estruturas de ressonância possíveis para óxido nitroso, N_2O (o átomo central é o nitrogênio). Indique as cargas formais diferentes de zero onde estiverem presentes. Qual estrutura de ressonância dá a melhor representação desta molécula?

3.6 O ácido nítrico, que existe como moléculas HNO_3 na ausência de água, tem a estrutura mostrada. Mostre as estruturas de ressonância importantes de HNO_3 e determine as cargas formais em cada átomo.



3.7 Allen LC sugeriu que uma carga formal mais significativa pode ser obtida levando-se em conta a eletronegatividade dos átomos envolvidos. A fórmula de Allen para esse tipo de carga – denominada carga de *Lewis-Langmuir* (L-L) – de um átomo, A, ligado a outro átomo, B, é

$$\text{carga L-L} = \frac{\text{número do grupo de A (EUA)}}{2} - \frac{\text{número de elétrons não compartilhados em A}}{\chi_A + \chi_B} \left(\frac{\text{número de ligações entre A e B}}{\chi_A + \chi_B} \right)$$

onde χ_A e χ_B designam as eletronegatividades. Usando esta equação, calcular as cargas L-L para CO , NO^- e HF e comparar os resultados com as cargas formais correspondentes. Você acha que as cargas L-L são a melhor representação da distribuição de elétrons? (Ver L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 9115; L. D. Garner, T. L. Meek, B. G. Patrick, *THEOCHEM*, **2003**, 620, 43.)

3.8 Mostre as estruturas de Lewis e faça um esboço das formas das seguintes moléculas:

- | | |
|----------------------------------|------------------------------------|
| a. SeCl_4 | f. TeF_4^{2-} |
| b. I_3^- | g. N_3^- |
| c. PSCl_3 (P é central) | h. SeOCl_4 (Se é central) |
| d. IF_4^- | i. PH_4^+ |
| e. PH_2^- | |

3.9 Mostre as estruturas de Lewis e faça um esboço das formas das seguintes moléculas:

- | | |
|--|-----------------------------|
| a. ICl_2^- | f. $\text{IO}(\text{OH})_5$ |
| b. H_3PO_3 (um H é ligado a P) | g. SOCl_2 |
| c. BH_4^- | h. ClOF_4^- |
| d. POCl_3 | i. XeO_2F_2 |
| e. IO_4^- | |

3.10 Mostre as estruturas de Lewis e faça um esboço das formas das seguintes moléculas:

- SOF_6 (um F ligado ao O)
- POF_3
- ClO_2
- NO_2
- $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ (simétrico, com uma ligação S—S)
- N_2H_4 (simétrico, com uma ligação N—N)
- ClOF_2^+

- CS_2
- XeOF_5^-

3.11 Explique as tendências em ângulos e comprimentos de ligação dos seguintes íons:

	X—O (pm)	Ângulo O—X—O
ClO_3^-	149	107°
BrO_3^-	165	104°
IO_3^-	181	100°

3.12 Selecione de cada conjunto a molécula ou íon que possua o menor ângulo de ligação e explique resumidamente a sua escolha:

a. NH_3 , PH_3 ou AsH_3

b. 
(ângulo halogênio – enxofre – halogênio)

c. NO_2^- ou O_3

d. ClO_3^- ou BrO_3^-

3.13 a. Compare as estruturas do íon azida, N_3^- , e a molécula de ozônio, O_3 .

b. Como você espera que seja a estrutura do íon ozonida, O_3^- , para diferir da de ozônio?

3.14 Considere a série OCl_2 , $\text{O}(\text{CH}_3)_2$ e $\text{O}(\text{SiH}_3)_2$, que têm ângulos de ligação com o átomo de oxigênio de 110,9°, 111,8° e 144,1° respectivamente. Analise essa tendência.

3.15 Dois íons isoeletrônicos com subóxido do carbono, C_3O_2 , são N_5^+ e OCNCO^+ . Embora C_3O_2 seja linear, tanto N_5^+ e OCNCO^+ são curvadas no nitrogênio central. Sugira uma explicação para esse fato. Também preveja qual tem o menor ângulo átomo externo—N—átomo externo e explique o seu raciocínio. (Ver I. Bernhardt, T. Drews, K. Seppelt, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1999**, 38, 2232; K. O. Christe, W. W. Wilson, J. A. Sheehy, J. A. Boatz, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1999**, 38, 2004.)

3.16 Explique:

- Etileno, C_2H_4 , é uma molécula planar, mas hidrazina N_2H_4 , não é.
- ICl_2^- é linear, mas NH_2^- é angular.
- Dos compostos cianato de mercúrio(II), $\text{Hg}(\text{OCN})_2$, e fulminato de mercúrio(II), $\text{Hg}(\text{CNO})_2$, um é altamente explosivo, e o outro não.

3.17 Explique:

- PCl_5 é uma molécula estável, mas NCl_5 não é.
- SF_4 e SF_6 são conhecidos, mas OF_4 e OF_6 não são.

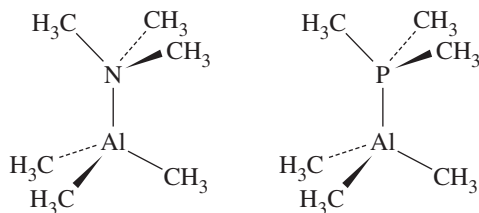
3.18 As cristalinas de raios X de ClOF_3 e BrOF_3 foram determinadas.

- Você esperaria que o par isolado no halogênio central fosse axial ou equatorial nestas moléculas? Por quê?
- Qual molécula você prevê que teria o menor ângulo F_{equatorial}—átomo central—oxigênio? Explique sua resposta. (Ver A. Ellern, J. A. Boatz, K. O. Christe, T. Drews, K. Seppelt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2002**, 628, 1991.)

3.19 Faça as seguintes comparações sobre as moléculas mostradas a seguir e explique resumidamente as suas escolhas.

- Qual molécula tem o menor ângulo H_3C —átomo do grupo 15— CH_3 ?

- b. Qual molécula tem o menor ângulo $\text{H}_3\text{C}-\text{A}-\text{CH}_3$?
c. Qual molécula tem a maior distância de ligação $\text{Al}-\text{C}$?

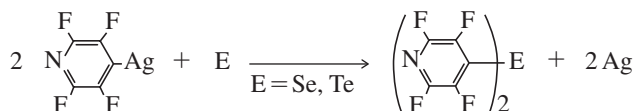


- 3.20** Preveja e faça um esboço da estrutura do íon (ainda) hipotético IF_3^{2-} .
- 3.21** Uma solução contendo o íon IO_2F_2^- reage lentamente com o íon fluoreto em excesso para formar $\text{IO}_2\text{F}_3^{2-}$.
a. Faça um esboço dos isômeros que podem ser possíveis para a fórmula $\text{IO}_2\text{F}_3^{2-}$.
b. Destas estruturas, qual você acha mais provável? Por quê?
c. Proponha uma fórmula de um composto de xenônio ou íon isoeletrônico com $\text{IO}_2\text{F}_3^{2-}$. (Ver J. P. Mack, J. A. Boatz, M. Gerken, *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 3243.)
- 3.22** O ânion XeOF_3^- foi relatado recentemente (D. S. Brock e G. J. Schrobilgen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 133, 6265).
a. Várias estruturas correspondentes a esta fórmula são concebíveis. Faça um esboço delas, selecione a estrutura que seja mais provável e justifique sua escolha.
b. O que é notável sobre a estrutura deste íon?
- 3.23** Preveja a estrutura do $\text{I}(\text{CF}_3)_2$. Você acha que o grupo CF_3 está em uma posição axial ou equatorial? Por quê? (Ver R. Minkwitz, M. Merkei, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 5041.)
- 3.24** a. Qual molécula tem a maior distância axial $\text{P}-\text{F}$: $\text{PF}_2(\text{CH}_3)_3$ ou $\text{PF}_2(\text{CF}_3)_3$? Explique resumidamente.
b. Al_2O tem o oxigênio como átomo central. Preveja o ângulo aproximado de ligação nesta molécula e explique sua resposta.
c. Preveja a estrutura de CaI_4 . (Ver X. Li, L-S. Wang, A. I. Boldyrev, J. Simons, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 6033.)
- 3.25** As estruturas de TeF_4 e TeCl_4 em fase gasosa foram estudadas por difração de elétrons (S. A. Shlykov, N. I. Giricheva, A. V. Titov, M. Szwak, D. Lentz, G. V. Girichev, *Dalton Trans.*, **2010**, 39, 3245).
a. Você esperaria que as distâncias (axiais) $\text{Te}-\text{X}$ nestas moléculas fossem mais longas ou mais curtas do que as distâncias (equatoriais) $\text{Te}-\text{X}$? Explique resumidamente.
b. Que composto você prevê que tenha os menores ângulos $\text{X(axial)}-\text{Te}-\text{X(axial)}$? Os menores ângulos $\text{X(equatorial)}-\text{Te}-\text{X(equatorial)}$? Explique resumidamente.
- 3.26** SeCl_6^{2-} , TeCl_6^{2-} e ClF_6^- são todos octaédricos, mas SeF_6^{2-} e IF_6^- são distorcidos, com um par isolado sobre o átomo central, aparentemente, influenciando a forma. Sugira uma razão para a diferença na forma destes dois grupos de íons. (Ver J. Pilmé, E. A. Robinson, R. J. Gillespie, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 6198.)
- 3.27** Quando XeF_4 reage com uma solução de água no solvente CH_3CN , forma-se o produto $\text{F}_2\text{OXeN}\equiv\text{CCH}_3$. A aplicação de um vácuo aos cristais deste produto resultou na remoção lenta de CH_3CN :



Proponha estruturas de $\text{F}_2\text{OXeN}\equiv\text{CCH}_3$ e XeOF_2 . (Ver D. S. Brock, V. Bilir, H. P. A. Mercier, G. J. Schrobilgen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 3598.)

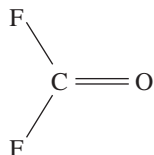
- 3.28** O íon de dicloreto tiazila, NSCl_2^- , é isoeletrônico com dicloreto de tionila, OSCl_2 .
a. Qual destas espécies tem o menor ângulo $\text{Cl}-\text{S}-\text{Cl}$? Explique resumidamente.
b. Qual delas você prevê que tenha a ligação $\text{S}-\text{Cl}$ mais longa? Por quê? (Ver E. Kessenich, F. Kopp, P. Mayer, A. Schulz, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2001**, 40, 1904.)
- 3.29** Faça um esboço da estrutura mais provável de PCl_3Br_2 e explique seu raciocínio.
- 3.30** a. Os grupos CF_3 em $\text{PCl}_3(\text{CF}_3)_2$ têm maior probabilidade de serem axiais ou equatoriais? Explique resumidamente.
b. As ligações axiais ou equatoriais têm probabilidade de serem mais longas em SbCl_5 ? Explique resumidamente.
- 3.31** Das moléculas ClSO_2CH_3 , ClSO_2CF_3 e $\text{ClSO}_2\text{CCl}_3$, qual tem o maior ângulo $\text{X}-\text{S}-\text{X}$? Explique resumidamente.
- 3.32** Das moléculas FSO_2F , $\text{FSO}_2(\text{OCH})$ e FSO_2CH_3 , qual tem o menor ângulo $\text{O}-\text{S}-\text{O}$? Explique resumidamente.
- 3.33** Se e Te elementares reagem com 4-tetrafluoropiridil prata(I) para formar $\text{Se}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$ e $\text{Te}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$. Duas moléculas angulares independentes foram encontradas para cada composto no estado sólido, com ângulos $\text{C}-\text{Se}-\text{C}$ de $95,47(12)^\circ$ e $96,16(13)^\circ$ e ângulos $\text{C}-\text{Te}-\text{C}$ de $90,86(18)^\circ$ e $91,73(18)^\circ$, respectivamente (Aboukacem, S.; Naumann, D.; Tyrre, W.; Pantenburg, I. *Organometallics*, **2012**, 31, 1559).



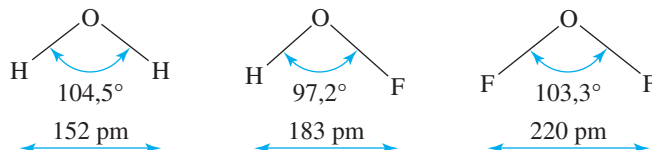
- a. Explique por que os ângulos são mais agudos para o composto com Te do que para o composto com Se.
b. Estes ângulos são aproximadamente $0,8^\circ$ (Se) e $2,0^\circ$ (Te) mais agudos do que os nos compostos pentafluorofenila (C_6F_5) relacionados. A maior compressão desses ângulos nos compostos 4-tetrafluoropiridil foi postulada com base nas diferenças de eletronegatividade do grupo. Explique a lógica associada a esta hipótese.

- 3.34** Qual molécula tem o menor ângulo $\text{F}-\text{P}-\text{F}$, PF_4^+ ou PF_3O ? Qual tem a maior distância flúor-flúor? Explique resumidamente.
- 3.35** Analise a tendência das distâncias $\text{P}-\text{F}_{\text{axial}}$ nos compostos $\text{PF}_4(\text{CH}_3)$, $\text{PF}_3(\text{CH}_3)_2$ e $\text{PF}_2(\text{CH}_3)_3$. (Consulte a Figura 3.19.)
- 3.36** Embora as distâncias $\text{C}-\text{F}$ e os ângulos de ligação $\text{F}-\text{C}-\text{F}$ sejam consideravelmente diferentes em $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$, F_2CO , CF_4 e F_3CO^- (distâncias $\text{C}-\text{F}$ 131,9 para 139,2 pm; ângulos de ligação $\text{F}-\text{C}-\text{F}$ $101,3^\circ$ para $109,5^\circ$), a distância $\text{F}\cdots\text{F}$ em todas as quatro estruturas é quase o mesmo (215 para 218 pm). Explique, utilizando o modelo ELP de Gillespie. (Ver R. J. Gillespie, *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, 197, 51.)
- 3.37** A distância $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ em CCl_4 é 289 pm, e a distância de ligação $\text{C}-\text{Cl}$ é 171,1 pm. Usando o modelo ELP, calcule a distância de $\text{C}-\text{Cl}$ em Cl_2CO , que tem um ângulo $\text{Cl}-\text{C}-\text{Cl}$ de $111,8^\circ$.

- 3.38** O ângulo de F—C—F em F_2CO , mostrado aqui, é $109,5^\circ$; a distância C—F é 131,7 pm e a distância $F \cdots F$ é 215 pm. Com base no modelo ELP, preveja a distância C—F no íon CF_3^+ .



- 3.39** Compostos nos quais o hidrogênio é o átomo externo podem representar desafios às teorias de ligação química. Considere as seguintes moléculas. Usando uma ou mais das abordagens descritas neste capítulo, forneça uma explicação para HOF ter o menor ângulo de ligação deste conjunto.



- 3.40** Para cada uma das seguintes ligações, indique qual átomo é mais negativo e, em seguida, classifique a série em ordem de polaridade.

- | | |
|--------|---------|
| a. C—N | d. O—Cl |
| b. N—O | e. P—Br |
| c. C—I | f. S—Cl |

- 3.41** Mostre as estruturas de pontos de Lewis e as formas das seguintes moléculas:

- | | |
|-------------|---------------|
| a. $VOCl_3$ | f. SF_6 |
| b. PCl_3 | g. IF_7 |
| c. SOF_4 | h. XeO_2F_4 |
| d. SO_3 | i. CF_2Cl_2 |
| e. ICl_3 | j. P_4O_6 |

(P_4O_6 é uma estrutura fechada com arranjo tetraédrico total de átomos de fósforo, um átomo de oxigênio faz pontes com cada par de átomos de fósforo.)

- 3.42** Mostre as estruturas de pontos de Lewis e faça um esboço das formas das seguintes moléculas:

- | | |
|------------|-------------------|
| a. PH_3 | f. XeO_3 |
| b. H_2Se | g. BF_2Cl |
| c. SeF_4 | h. $SnCl_2$ |
| d. PF_5 | i. KrF_2 |
| e. IF_5 | j. $IO_2F_5^{2-}$ |

- 3.43** Quais das moléculas no Problema 3.41 são polares?

- 3.44** Quais das moléculas no Problema 3.42 são polares?

- 3.45** Forneça explicações para os seguintes fenômenos:

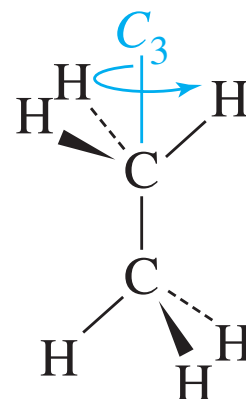
- Metanol, CH_3OH , tem um ponto de ebulição muito mais elevado do que a mercaptana metílica, CH_3SH .
- O monóxido de carbono tem pontos de fusão e ebulição ligeiramente maiores do que N_2 .
- O isômero *orto* do ácido hidroxibenzoico [$C_6H_4(OH)(CO_2H)$] tem o ponto de liquefação muito mais baixo do que os isômeros *meta* e *para*.
- Os pontos de ebulição dos gases nobres aumentam com o número atômico.
- O ácido acético em fase gasosa tem uma pressão significativamente mais baixa (se aproximando de um limite de 50%) do que o valor previsto pela lei dos gases ideais.
- Misturas de acetona e clorofórmio apresentam desvios negativos significativos da lei de Raoult, que afirma que a pressão de vapor de um líquido volátil é proporcional à sua fração molar. Por exemplo, uma mistura equimolar de acetona e clorofórmio tem uma pressão de vapor mais baixa do que qualquer um dos líquidos puros.
- O monóxido de carbono tem uma energia de dissociação de ligação (1072 kJ mol^{-1}) maior do que o nitrogênio molecular (945 kJ mol^{-1}).

- 3.46** Dados estruturais para moléculas clássicas são atualizados à medida que novas experiências são concebidas para melhorar a precisão e a exatidão.

Considere os compostos trifluorometil $E(CF_3)_3$ onde $E = P, As, Sb$. Os seguintes ângulos C—E—C foram determinados para a fase gasosa $E(CF_3)_3$ por difração de elétrons em meados do século XX: $E = P$, $99,6(25)^\circ$; $E = As$, $100,1(35)^\circ$; $E = Sb$, $100,0(35)^\circ$. (Berger RJF, Mitzel NW. J. Mol. Struct., 2010, 978, 205).

- A tendência nesses ângulos parece razoável? Explique sua opção.
- Um experimento de fase gasosa de difração de elétrons mais rigoroso encontrou um ângulo C—As—C para $As(CF_3)_3$ de $95,4(3)^\circ$, que foi comparado favoravelmente com o ângulo determinado por computador, de $95,9^\circ$. Qual dos outros dois ângulos C—E—C parece mais suspeito e deveria voltar a ser examinado usando técnicas modernas? Explique sua resposta.

Simetria e teoria de grupo



A simetria é um fenômeno do mundo natural, bem como o mundo da invenção humana (Figura 4.1). Na natureza, muitas flores e plantas, flocos de neve, insetos, certas frutas e legumes e uma grande variedade de animais e plantas microscópicas exibem simetria característica. Muitas realizações da engenharia têm um grau de simetria que contribui para seu apelo estético. Exemplos incluem as intersecções de estradas em trevo, as pirâmides do Egito Antigo e a Torre Eiffel.

Os conceitos de simetria são extremamente úteis em química. Analisando a simetria das moléculas, podemos prever os espectros infravermelhos, descrever orbitais usados na ligação, prever a atividade ótica, interpretar espectros eletrônicos e estudar diversas propriedades moleculares. Neste capítulo, primeiro definiremos simetria muito especificamente nos termos das cinco operações de simetria fundamentais. Em seguida, descreveremos como as moléculas podem ser classificadas com base nos tipos de simetria que elas possuem. Concluiremos, com exemplos, apresentando como a simetria pode ser usada para prever a atividade ótica das moléculas e para determinar o número e os tipos de vibrações moleculares ativas no infravermelho e Raman.

Em capítulos posteriores, a simetria será uma ferramenta valiosa na construção de orbitais moleculares (Capítulos 5 e 10) e na interpretação de espectros eletrônicos de compostos de coordenação (Capítulo 11) e espectros vibracionais de compostos organometálicos (Capítulo 13).

Um kit de modelo molecular é útil para ajudar no estudo deste capítulo, mesmo para aqueles que podem visualizar objetos tridimensionais facilmente. Incentivamos o uso de um kit desse tipo.¹

4.1 Elementos e operações de simetria

Todas as moléculas podem ser descritas em termos de sua simetria, mesmo que seja apenas para dizer que elas não a têm. Moléculas ou quaisquer outros objetos podem conter **elementos de simetria** como planos especulares, eixos de rotação e centros de inversão. A reflexão, rotação ou inversão são chamadas de uma **operação de simetria**. Para conter um determinado elemento de simetria, após uma operação, uma molécula deve ter exatamente a mesma aparência que tinha antes da operação. Em outras palavras, fotografias da molécula (se tais fotografias fossem possíveis) tiradas do mesmo local antes e após a operação de simetria seriam indistinguíveis. Se uma operação de simetria produz uma molécula que pode ser distinguida do original de qualquer maneira, essa operação *não* é uma operação de simetria da molécula. Os exemplos nas Figuras 4.2 até 4.6 ilustram elementos e operações de simetria molecular.

A **operação de identidade** (E) não determina nenhuma alteração na molécula. Ela é incluída para que mostremos todos os componentes matemáticos. Uma operação de identidade é característica de cada molécula, mesmo se não tiver nenhum outro tipo de simetria.

¹ Um excelente *site* da internet que discute a simetria com animações moleculares foi desenvolvido por Dean Johnston e pode ser encontrado no endereço <symmetry.otterbein.edu> (em inglês).

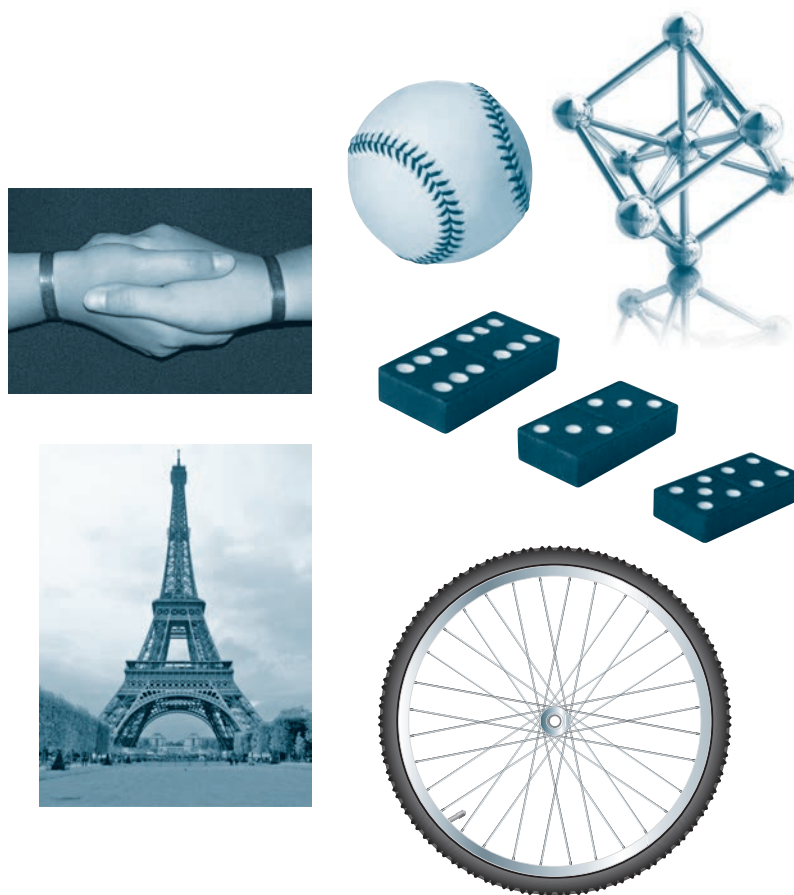


FIGURA 4.1 Exemplos de simetria.

A **operação de rotação** (C_n), também chamada de **rotação própria**, é a rotação completa de $360^\circ/n$ em torno de um eixo de rotação. Usamos a rotação no sentido anti-horário como uma rotação positiva. Um exemplo de uma molécula contendo um eixo de rotação ternário (C_3) é CHCl_3 . O eixo de rotação é coincidente com o eixo da ligação C—H e o ângulo de rotação é de $360^\circ/3 = 120^\circ$. Duas operações C_3 podem ser realizadas consecutivamente, para dar uma nova rotação de 240° . A operação resultante é designada C_3^2 e também é uma operação de simetria da molécula. Três operações C_3 sucessivas equivalem à operação de identidade ($C_3^3 \equiv E$).

Muitas moléculas e outros objetos têm múltiplos eixos de rotação. Por exemplo, flocos de neve (Figura 4.2) apresentam formas complexas que são quase sempre hexagonais e aproximadamente planares. A linha através do centro do floco perpendicular ao plano do floco contém um eixo binário (C_2), um eixo ternário (C_3) e um eixo sêxtuplo (C_6). Rotações até 240° (C_3^2) e 300° (C_6^5) também são operações de simetria de um floco de neve.

Ângulo de rotação	Operação de simetria
60°	C_6
120°	$C_3 (\equiv C_6^2)$
180°	$C_2 (\equiv C_6^3)$
240°	$C_3^2 (\equiv C_6^4)$
300°	C_6^5
360°	$C_6^6 (\equiv E)$

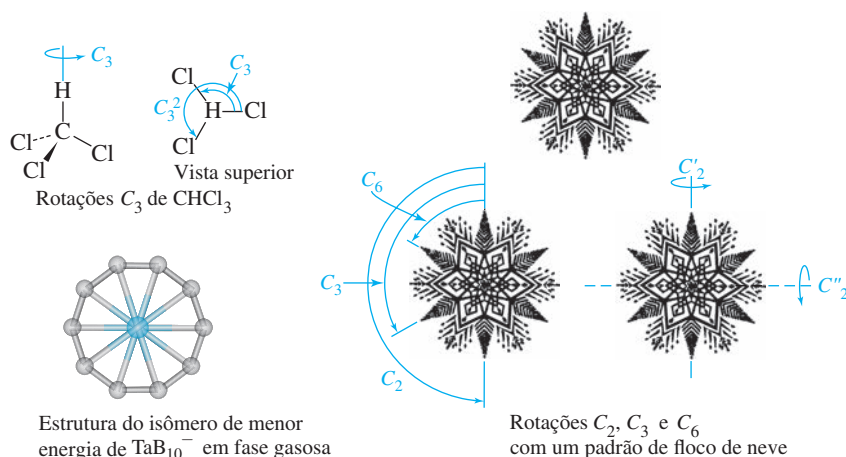


FIGURA 4.2 Rotações.

Há também dois conjuntos de três eixos C_2 no plano de um floco de neve, um conjunto através de pontos opostos e outro através das regiões de corte entre os pontos. Um de cada desses eixos é mostrado na Figura 4.2. Em moléculas com mais de um eixo de rotação, o eixo C_n tendo o maior valor de n é o **eixo de rotação de ordem mais alta** ou o **eixo principal**. O eixo de rotação de ordem mais alta para um floco de neve é o eixo C_6 . (Na atribuição das coordenadas cartesianas, o eixo C_n de ordem mais alta geralmente é escolhido como o eixo z .) Quando necessário, os eixos C_2 perpendiculares ao eixo principal são designados com primos; um primo simples (C_2') indica que o eixo passa através de vários átomos da molécula, enquanto um primo duplo (C_2'') indica que passa entre os átomos externos.

Encontrar os eixos de rotação para algumas figuras tridimensionais pode ser mais difícil, mas o princípio é o mesmo. A natureza pode ser extraordinária quando se trata de simetria – o isômero de energia mais baixa de TaB_{10}^- em fase gasosa (Figura 4.2) possui um eixo de rotação C_{10} .^{II}

Na **operação de reflexão** (σ), a molécula contém um plano especular. Se forem ignorados detalhes tais como o estilo de cabelo e a localização dos órgãos internos, o corpo humano tem um plano especular esquerdo-direito, como na Figura 4.3. Muitas moléculas têm planos especulares, embora sua identificação possa não ser óbvia. A operação de reflexão muda à esquerda e à direita, como se cada ponto se movesse perpendicularmente através do plano para uma posição exatamente tão longe do plano quanto quando começou. Objetos lineares, como um lápis de madeira redondo, ou moléculas, tais como o acetileno e o dióxido de carbono, têm um número infinito de planos especulares que incluem a linha central do objeto.

Quando o plano é perpendicular ao eixo de rotação principal, é chamado σ_h (horizontal). Outros planos, que contêm o eixo de rotação principal, são denominados σ_v ou σ_d .

A **inversão** (i) é uma operação mais complexa. Cada ponto se move através do centro da molécula para uma posição oposta à posição original e tão longe do ponto central quanto ela começou.^{III} Um exemplo de uma molécula que tem um centro de inversão é o etano na conformação alternada; esta operação de inversão é mostrada na Figura 4.4.

Muitas moléculas que à primeira vista parecem ter um centro de inversão, na verdade, não têm. Por exemplo, falta simetria de inversão para o metano e para outras moléculas tetraédricas. Para observar isso, mantenha um modelo de metano com dois átomos de hidrogênio no plano vertical à direita e dois átomos de hidrogênio no plano horizontal à esquerda, como na Figura 4.4. A inversão resulta em dois átomos de hidrogênio no plano horizontal à direita e dois átomos de hidrogênio no plano vertical à esquerda. A inversão, portanto, *não* é uma operação de simetria de metano, porque a orientação da molécula após a operação difere da orientação original.

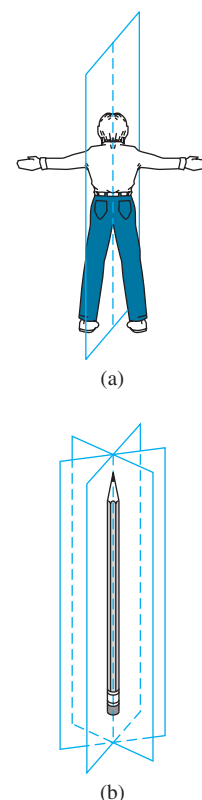


FIGURA 4.3 Reflexões.

^{II} A observação extraordinária deste ânion em fase gasosa é descrita em T. R. Galeev, C. Romanescu, W.-L. Li, L.-S. Wang, A. I. Boldyrev, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2012**, 51, 2101.

^{III} Esta operação deve ser diferenciada da inversão de um carbono tetraédrico em uma reação bimolecular, que é mais semelhante a de um guarda-chuva em um vento forte.

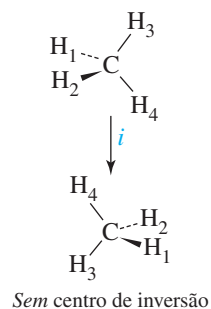
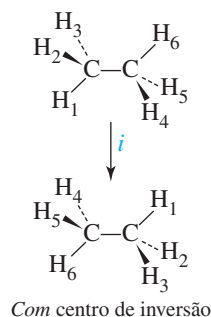


FIGURA 4.4 Inversão.

Sólidos quadrados, retângulos, paralelogramos, retangulares, octaédricos e flocos de neve têm centros de inversão. Já os tetraedros, triângulos e pentágonos não têm (Figura 4.5).

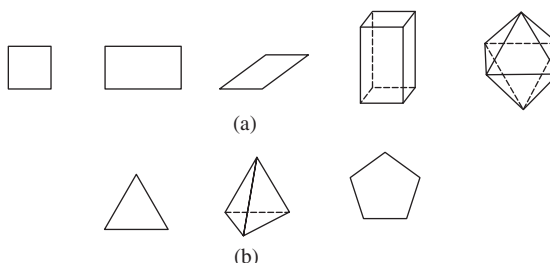


FIGURA 4.5 Imagens (a) com e (b) sem centros de inversão.

Uma **operação de rotação-reflexão (S_n)**, ou **rotação imprópria**, exige rotação de $360^\circ/n$, seguida por reflexão através de um plano perpendicular ao eixo de rotação. No metano, por exemplo, uma linha através do carbono e dividindo o ângulo entre dois átomos de hidrogênio de cada lado é um eixo S_4 . Existem três dessas linhas, para um total de três eixos S_4 ; um tetraedro tem seis arestas, e cada um desses eixos corta um par de vértices opostos. A operação requer uma rotação de 90° da molécula, seguida por reflexão através do plano perpendicular ao eixo de rotação. Duas operações S_n em sucessão geram uma operação $C_{n/2}$. Por exemplo, no metano, duas operações S_4 equivalem a uma C_2 . Essas operações são mostradas na Figura 4.6, e também na tabela de equivalências de C e S para o metano.

Algumas vezes, as moléculas têm um eixo S_n que é coincidente com um eixo C_n . Por exemplo, além dos eixos de rotação descritos anteriormente, flocos de neve têm eixos S_2 ($\equiv i$), S_3 e S_6 coincidentes com o eixo C_6 . Moléculas podem também ter eixos S_{2n} coincidentes com C_n ; o metano é um exemplo, com eixos S_4 coincidentes com os eixos C_2 , conforme mostrado na Figura 4.6.

Note que uma operação S_2 é igual à inversão, e uma operação S_1 é o mesmo que um plano de reflexão. As notações i e σ são preferidas nesses casos.^{IV} Os elementos de simetria e operações estão resumidos na Tabela 4.1.

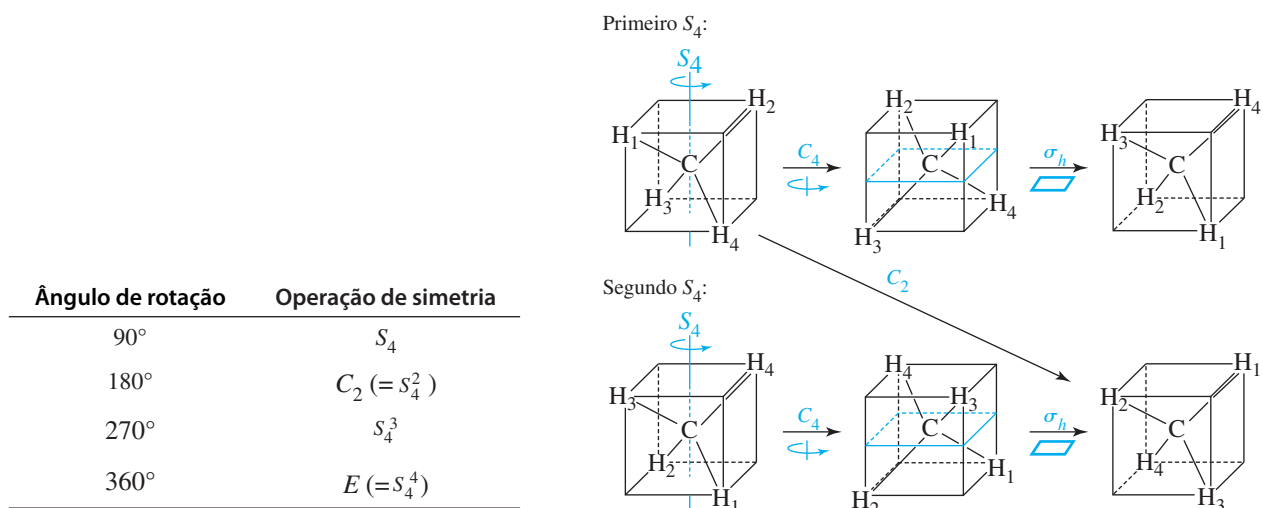
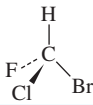
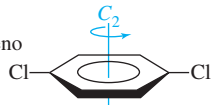
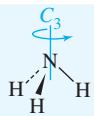
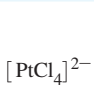
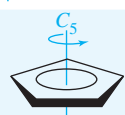
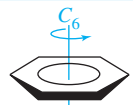
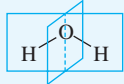
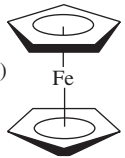
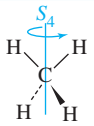
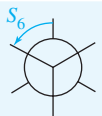
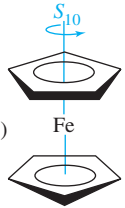


FIGURA 4.6 Rotação imprópria ou rotação-reflexão.

^{IV} Esta preferência se origina da exigência da teoria de grupo de maximizar o número de classes exclusivas de operações de simetria associadas a uma molécula, a ser discutida na Seção 4.3.3.

TABELA 4.1 Tabela resumida dos elementos de simetria e operações

Operação de simetria	Elementos de simetria	Operação	Exemplos
Identidade, E	Nenhum	Todos os átomos não deslocados	CHFCIBr 
Rotação, C_n	Eixo de rotação	Rotação de $360^\circ/n$	
C_2			p -diclorobenzeno 
C_3			NH_3 
C_4			$[\text{PtCl}_4]^{2-}$ 
C_5			Grupo ciclopentadienil 
C_6			Benzeno 
Reflexão, σ	Plano especular	Reflexão através de um plano especular	H_2O 
Inversão, i	Centro de inversão (ponto)	Inversão através do centro	Ferroceno (alternado) 
Rotação-reflexão, S_n	Eixo de rotação-reflexão (eixo impróprio)	Rotação de $360^\circ/n$, seguida de reflexão no plano perpendicular ao eixo de rotação	
S_4			CH_4 
S_6			Etano (alternado) 
S_{10}			Ferroceno (alternado) 

EXEMPLO 4.1

Encontre todos os elementos de simetria nas seguintes moléculas. Considere apenas os átomos ao fazer a atribuição da simetria. Embora os pares isolados influenciem as formas, a simetria molecular é baseada na geometria dos átomos.



H₂O tem dois planos de simetria, um no plano da molécula e outro perpendicular ao plano molecular, como mostrado na Tabela 4.1. Tem também um eixo C_2 colinear com a interseção dos planos especulares. H₂O não tem nenhum centro de inversão.



Esta molécula tem três planos especulares: o plano molecular; um plano perpendicular à molécula, passando por ambos os cloros; e um plano perpendicular aos dois primeiros, dividindo a molécula entre os cloros. Ela também tem três eixos C_2 , um perpendicular ao plano molecular (ver Tabela 4.1) e dois dentro do plano, um passando por ambos os cloros e um perpendicular ao eixo que passa pelos cloros. Por fim, *p*-diclorobenzeno apresenta um centro de inversão.



O etano alternado tem três planos especulares, cada um contendo o eixo de ligação C–C e passando por dois hidrogênios nas extremidades opostas da molécula. Tem um eixo C_3 colinear com a ligação carbono-carbono e três eixos C_2 dividindo os ângulos entre os planos especulares. (A utilização de um modelo é útil para a visualização dos eixos C_2). O etano alternado também possui um centro de inversão e um eixo S_6 colinear com o eixo C_3 (ver Tabela 4.1).

EXERCÍCIO 4.1 Usando um ponto em um sistema de coordenadas cartesianas tridimensionais, mostrar que $S_2 \equiv i$ e que $S_1 \equiv \sigma$.

EXERCÍCIO 4.2 Encontre todos os elementos de simetria nas seguintes moléculas:

NH₃ cicloexano (conformação de barco) Cicloexano (conformação de cadeira) XeF₂

4.2 Grupos de pontos

Cada molécula tem um conjunto de operações de simetria que descreve a simetria total da molécula. Este conjunto de operações é chamado **de grupo de pontos** da molécula. A **teoria de grupo**, o tratamento matemático das propriedades dos grupos, pode ser usada para determinar orbitais moleculares, vibrações e outras propriedades moleculares. Seguir uma sequência padrão de etapas permite a dedução sistemática de grupos de pontos. Um fluxograma dessas etapas é mostrado na **Figura 4.7**.

1. Determine se a molécula apresenta simetria muito baixa (C_1 , C_s , C_i) ou alta simetria (T_d , O_h , $C_{\infty v}$, $D_{\infty h}$ ou I_h), conforme descrito nas **Tabelas 4.2 e 4.3**.
2. Em caso negativo, encontre o eixo de rotação com n mais alto, C_n de ordem mais alta (ou *principal*), para a molécula.
3. A molécula tem eixos C_2 perpendiculares ao eixo principal C_n ? Se isso acontecer, haverá n de tais eixos C_2 , e a molécula estará no conjunto de grupos D . Caso contrário, ela estará no conjunto C ou S .
4. A molécula tem um plano especular (σ_h) perpendicular ao eixo C_n principal? Em caso afirmativo, é classificada como C_{nh} ou D_{nh} . Caso contrário, continue com o Passo 5.

5. A molécula tem um plano especular que contenha o eixo principal C_n (σ_v ou σ_d)? Em caso afirmativo, é classificada como C_{nv} ou D_{nd} . Caso contrário, mas esteja no conjunto D , será classificada como D_n . Se a molécula estiver no conjunto C ou S , continue com o Passo 6.
6. Existe um eixo S_{2n} colinear com o eixo principal C_n ? Em caso afirmativo, é classificada como S_{2n} . Caso contrário, a molécula é classificada como C_n .

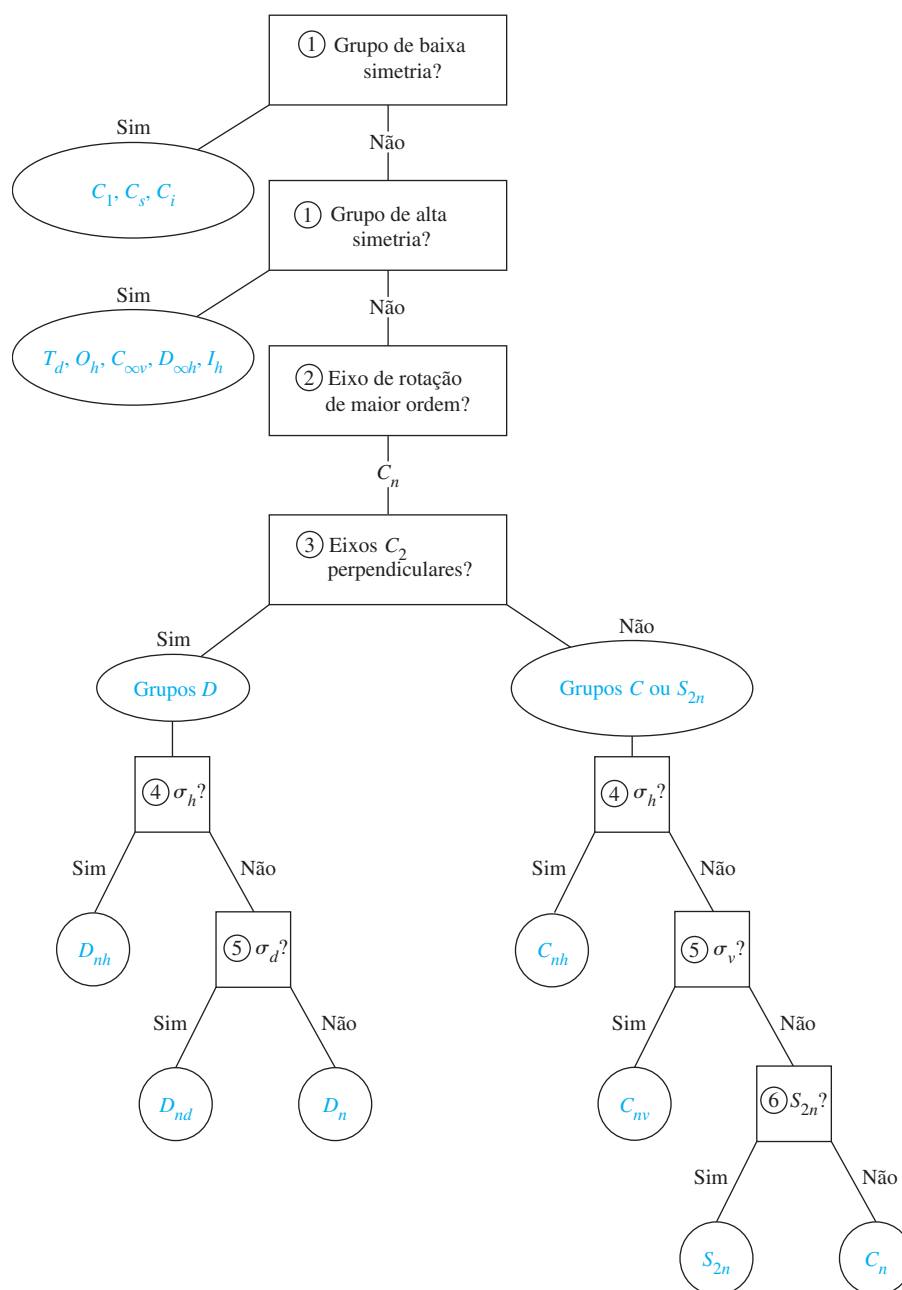


FIGURA 4.7 Diagrama do método de atribuição do grupo de pontos.

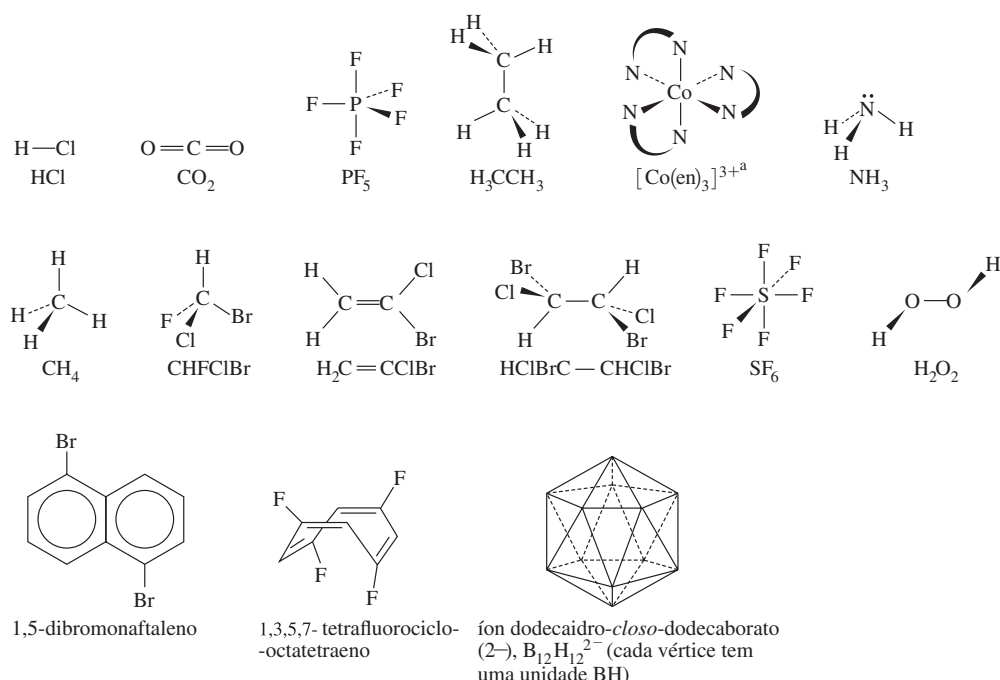


FIGURA 4.8 Moléculas a serem atribuídas aos grupos de pontos. ^aen = etilenodiamina = $NH_2CH_2CH_2NH_2$, representada por $N \wedge N$.

Cada passo é agora ilustrado atribuindo grupos de pontos para as moléculas na **Figura 4.8**. Os casos de baixa e alta simetrias são tratados de forma diferente, por causa de sua natureza especial. As moléculas que não estão em um desses grupos de pontos de baixa ou alta simetria podem ser atribuídas a um grupo de pontos, seguindo as etapas de 2 a 6.

4.2.1 Grupos de baixa e alta simetrias

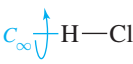
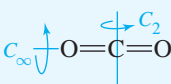
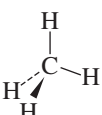
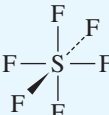
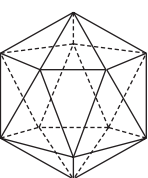
1. Determine se a molécula pertence a um dos casos especiais de baixa ou alta simetria.

A inspeção da molécula irá determinar se ela se enquadra em um dos casos de baixa simetria. Estes grupos têm nenhuma ou poucas operações de simetria, as quais são descritos na Tabela 4.2.

TABELA 4.2 Grupos de baixa simetria

Grupo	Simetria	Exemplos	
C_1	Nenhuma simetria além da operação de identidade	CHFCIBr	
C_s	Somente um plano especular	$H_2C=CClBr$	
C_i	Somente um centro de inversão; poucos exemplos moleculares	HClBrC — CHClBr (conformação alternada)	

TABELA 4.3 Grupos de alta simetria

Grupo	Descrição	Exemplos
$C_{\infty v}$	Estas moléculas são lineares, com um número infinito de rotações e um número infinito de planos de reflexão que contêm o eixo de rotação. Elas não têm um centro de inversão.	
$D_{\infty h}$	Estas moléculas são lineares, com um número infinito de rotações e um número infinito de planos de reflexão que contêm o eixo de rotação. Elas também têm eixos C_2 perpendiculares, um plano de reflexão perpendicular e um centro de inversão.	
T_d	A maioria (mas não todas) das moléculas neste grupo de pontos tem geometria tetraédrica familiar. Elas têm quatro eixos C_3 , três eixos C_2 , três eixos S_4 e seis planos σ_d . Elas não têm eixos C_4 .	
O_h	Estas moléculas incluem aquelas de estrutura octaédrica, embora algumas outras formas geométricas, como o cubo, compartilhem o mesmo conjunto de operações de simetria. Entre suas 48 operações de simetria, há quatro rotações C_3 , três rotações C_4 e uma inversão.	
I_h	As estruturas icosaédricas são mais bem reconhecidas por seus seis eixos C_5 , bem como muitas outras operações de simetria — 120, ao todo.	 $B_{12}H_{12}^{2-}$ com BH em cada vértice de um icosaedro

Além disso, existem outros quatro grupos, T , T_h , O e I , que raramente são vistos na natureza. Esses grupos serão discutidos ao final desta seção.

Baixa simetria

CHFCIBr não tem nenhuma simetria além da operação de identidade, e tem simetria C_1 . $H_2C=CClBr$ tem apenas um plano especular e simetria C_s e $HClBrC-CHClBr$ na conformação alternada tem apenas um centro de inversão e simetria C_i .

Alta simetria

Moléculas com muitas operações de simetria podem se enquadrar em um dos casos de simetria alta, que são: linear, tetraédrica, octaédrica ou icosaédrica, com as características descritas na Tabela 4.3. Moléculas com simetria muito elevada são de dois tipos: lineares ou poliédricas. Moléculas lineares que apresentam um centro de inversão têm simetria $D_{\infty h}$; aquelas em que falta um centro de inversão têm simetria $C_{\infty v}$. Os grupos de pontos altamente simétricos T_d , O_h e I_h são descritos na Tabela 4.3. É útil observar os eixos C_n destas moléculas. Moléculas com simetria T_d têm eixos C_3 e C_2 únicos; aquelas com simetria O_h têm eixos C_4 além de C_3 e C_2 ; e moléculas I_h têm eixos C_5 , C_3 e C_2 .

HCl tem simetria $C_{\infty v}$, CO_2 tem simetria $D_{\infty h}$, CH_4 tem simetria tetraédrica (T_d), SF_6 tem simetria octaédrica (O_h) e $B_{12}H_{12}^{2-}$ tem simetria icosaédrica (I_h).

Existem ainda sete moléculas a serem atribuídas aos grupos de pontos além dos quinze originais.

4.2.2 Outros grupos

2. Encontre o eixo de rotação eixo com o n mais alto, o eixo C_n (ou principal) de ordem mais alta para a molécula.

Os eixos de rotação para os exemplos são mostrados na **Figura 4.9**. Algumas moléculas apresentam múltiplos eixos de rotação equivalente de ordem mais alta. Neste caso, qualquer um pode ser escolhido como o eixo principal.

3. A molécula tem algum eixo C_2 perpendicular ao eixo principal C_n ?

Exemplos de eixos C_2 são mostrados na **Figura 4.10**.

Sim: Grupos D

PF_5 , H_3CCH_3 , $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$

Moléculas com eixos C_2 perpendiculares ao eixo principal estão em um dos grupos designados pela letra D ; existem n desses eixos C_2 perpendiculares.

Não: Grupos C ou S

NH_3 , 1,5-dibromonaftaleno, H_2O_2 , 1,3,5,7-tetrafluorociclo-octatetraeno

Moléculas sem eixos C_2 perpendiculares estão em um dos grupos designados pelas letras C ou S .

Embora ainda não tenham sido feitas as atribuições do grupo de pontos, as moléculas agora são divididas em duas categorias principais, o conjunto D e o conjunto C ou S .

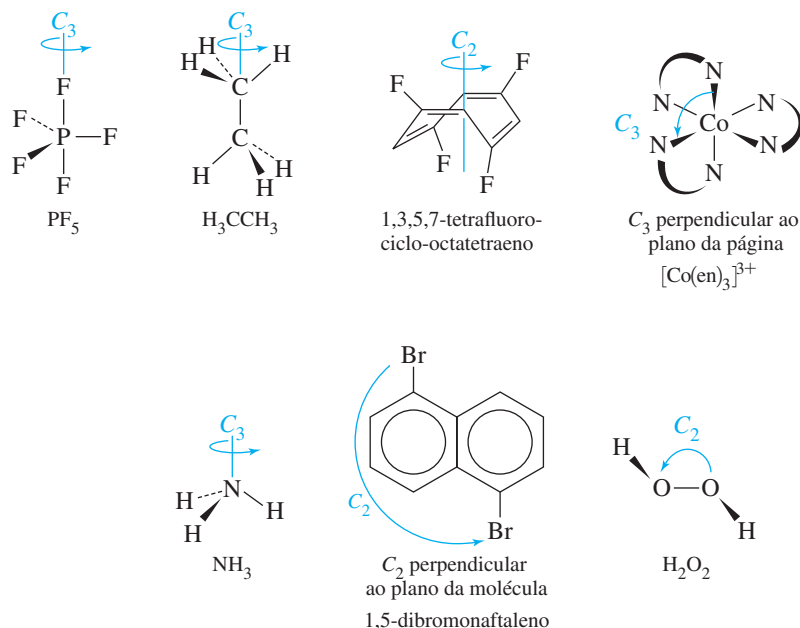


FIGURA 4.9 Eixos de rotação.

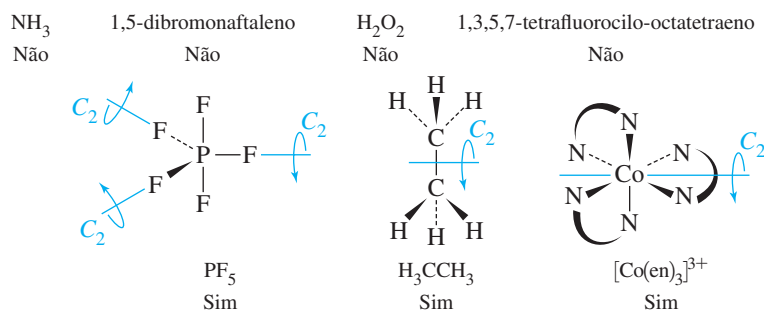


FIGURA 4.10 Eixos C_2 perpendiculares. Embora todos os três eixos C_2 perpendiculares sejam mostrados para PF_5 , apenas um dos três eixos é mostrado para H_3CCH_3 e $[Co(en)_3]^{3+}$.

4. A molécula tem algum plano especular (plano horizontal σ_h) perpendicular ao principal C_n ?

Os planos especulares horizontais são mostrados na **Figura 4.11**.

Grupos D

Sim D_{nh}

PF₅ é D_{3h}

Grupos C ou S

Sim C_{nh}

1,5-dibromonafaleno é C_{2h}

Grupos de pontos agora são atribuídos a estas moléculas. Ambos têm planos especulares horizontais.

Não D_n ou D_{nd}

H₃CCH₃, $[Co(en)_3]^{3+}$

Não C_n , C_{nv} ou S_{2n}

NH₃, H₂O₂,

1,3,5,7-tetrafluorociclo-octatetraeno

Nenhum deles tem planos especulares horizontais. Eles devem continuar ainda mais no processo.

Grupos D

Sim D_{nd}

H₃CCH₃ (alternado) é D_{3d}

Grupos C ou S

Sim C_{nv}

NH₃ é C_{3v}

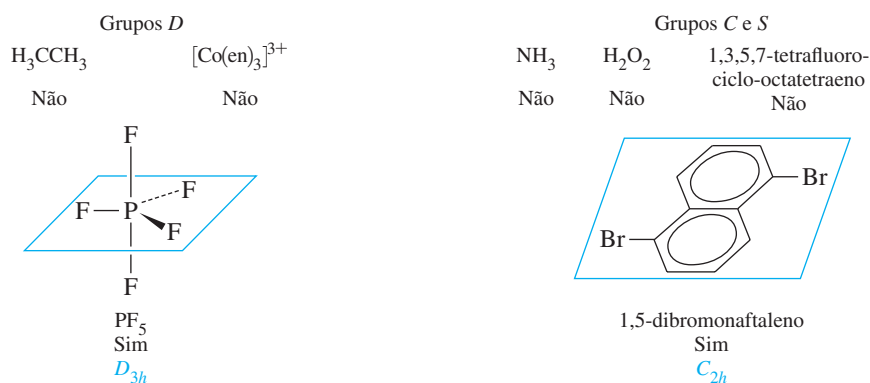


FIGURA 4.11 Planos especulares horizontais.

5. A molécula tem algum plano especular que contenha o eixo principal C_n ?

Os planos especulares são mostrados na Figura 4.12.

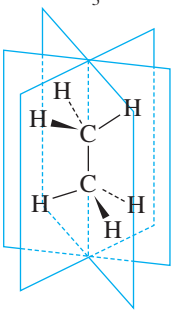
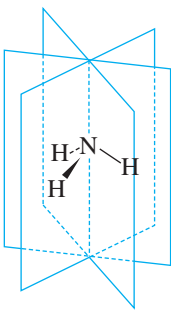
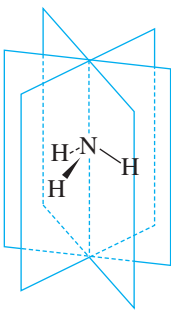
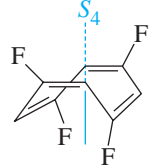
Grupos D σ_d ?	Grupos C e S σ_v ?		S_{2n} ?
$[\text{Co(en)}_3]^{3+}$	H_2O_2	1,3,5,7-tetrafluoro- ciclo-octatetraeno	H_2O_2
Não D_3	Não	Não	Não C_2
			
H_3CCH_3	NH_3		1,3,5,7-tetrafluoro- ciclo-octatetraeno
Sim D_{3d}	Sim C_{3v}		Sim S_4

FIGURA 4.12 Planos especulares verticais ou diedrais ou eixos S_{2n} .

Estas moléculas têm planos especulares contendo o eixo principal C_n , mas não há planos especulares horizontais e são atribuídas aos grupos de pontos correspondentes. Existem n desses planos especulares.

Não $\boxed{D_n}$
 $[\text{Co(en)}_3]^{3+}$ é D_3

Não C_n ou S_{2n}
 H_2O_2 , 1,3,5,7-tetrafluorociclo-octatetraeno

Estas moléculas estão nos grupos de rotação mais simples D_n , C_n e S_{2n} porque não têm planos especulares. Os grupos de pontos D_n e C_n têm apenas eixos C_n . Os grupos de pontos S_{2n} têm eixos C_n e S_{2n} e podem ter um centro de inversão.

6. Existe um eixo S_{2n} colinear com o eixo principal C_n ?

Grupos D

Todas as moléculas nesta categoria que têm eixos S_{2n} já foram atribuídas aos grupos. Não há grupos adicionais a serem considerados aqui.

Grupos C ou S

Sim $\boxed{S_{2n}}$ 1,3,5,7-tetrafluorociclo-octatetraeno é S_4

Não $\boxed{C_n}$
 H_2O_2 é C_2

Temos apenas um exemplo em nossa lista que recai nos grupos S_{2n} , como visto na Figura 4.12.

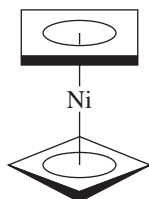
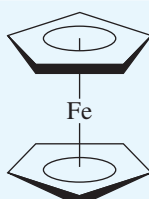
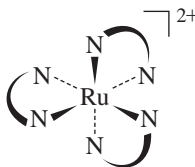
Um fluxograma que resume este método de atribuição do grupo de pontos é apresentado na Figura 4.7, e mais exemplos são dados na Tabela 4.4.

TABELA 4.4 Outros exemplos de grupos de pontos C e D

Rótulo geral	Grupo de pontos e exemplo		
C_{nh}	C_{2h}	difluorodiazeno	
	C_{3h}	$B(OH)_3$, planar	
C_{nv}	C_{2v}	H_2O	
	C_{3v}	PCl_3	
	C_{4v}	BrF_5 (piramidal quadrado)	
	$C_{\infty v}$	HF, CO, HCN	$H-F$ $C \equiv O$ $H-C \equiv N$
C_n	C_2	N_2H_4 , que tem uma conformação gauche	
	C_3	$P(C_6H_5)_3$, que é como uma hélice de três pás distorcida para fora da forma planar por um par isolado em P	
D_{nh}	D_{3h}	BF_3	
	D_{4h}	$PtCl_4^{2-}$	
	D_{5h}	$Os(C_5H_5)_2$ (eclipsado)	
	D_{6h}	Benzeno	

(continua)

TABELA 4.4 Outros exemplos de grupos de pontos C e D (cont.)

Rótulo geral	Grupo de pontos e exemplo	
	$D_{\infty h}$	F_2, N_2 acetileno (C_2H_2) $\begin{array}{c} F-F \quad N \equiv N \\ H-C \equiv C-H \end{array}$
D_{nd}	D_{2d}	$H_2C=C=CH_2$, aleno $\begin{array}{c} H \\ \diagup \\ C=C=C \diagdown \\ \diagdown \\ H \end{array} \quad \begin{array}{c} H \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \\ H \end{array}$
	D_{4d}	$Ni(\text{ciclobutadieno})_2$ (alternado) 
	D_{5d}	$Fe(C_5H_5)_2$ (alternado) 
D_n	D_3	$[Ru(NH_2CH_2CH_2NH_2)_3]^{2+}$ (considerando o grupo $NH_2CH_2CH_2NH_2$ como um anel planar) 

EXEMPLO 4.2

Determine os ponto de grupos das seguintes moléculas das Figuras 3.13 e 3.16.

 XeF_4

1. XeF_4 não está em um grupo de simetria baixa ou alta.
2. O eixo de rotação de ordem mais alta é C_4 .
3. Tem quatro eixos C_2 perpendiculares ao eixo C_4 e, portanto, está no conjunto dos grupos D .
4. Tem um plano horizontal perpendicular ao eixo C_4 . Portanto, o seu grupo de pontos é D_{4h} .

 SF_4

1. SF_4 não está em um grupo de simetria baixa ou alta.
2. Seu eixo de rotação de ordem mais alta (e única) é um eixo C_2 , passando pelo par isolado.
3. O íon não tem nenhum outro eixo C_2 e, portanto, está no conjunto de C ou S .
4. Não tem nenhum plano especular perpendicular a C_2 .
5. Tem dois planos especulares que contém o eixo C_2 . Portanto, o seu grupo de pontos é C_{2v} .

 IOF_3

1. A molécula tem apenas um plano especular. Seu grupo de pontos é C_s .

EXERCÍCIO 4.3 Use o procedimento descrito anteriormente para verificar os grupos de pontos das moléculas na Tabela 4.4.

Classificações de grupos de pontos *C* versus *D*

Todas as moléculas tendo estas classificações devem ter um eixo C_n . Se mais de um eixo C_n for encontrado, o eixo (principal) de ordem mais alta (maior valor de n) é usado como o eixo de referência. É geralmente útil orientar este eixo na vertical.

	Classificações de <i>D</i>	Classificações de <i>C</i>
Caso geral:		
Procure os eixos C_2 perpendiculares ao eixo C_n de ordem mais alta.	Eixos $nC_2 \perp$ eixo C_n	Sem eixos $C_2 \perp$ eixo C_n
Subcategorias:		
Se existir um plano horizontal de simetria:		
Se existirem n planos verticais:	D_{nh} D_{nd}	C_{nh} C_{nv}
Se não houver planos de simetria:	D_n	C_n

NOTAS:

- Os planos verticais geralmente contêm o eixo C_n de ordem mais alta. No caso de D_{nd} , esses planos são designados diédricos (por isso o d subscrito), porque estão entre os eixos C_2 .
- A presença de um eixo C_n não garante que uma molécula estará em uma categoria *D* ou *C*; os grupos de pontos de maior simetria T_d , O_h e I_h e grupos relacionados têm um grande número de eixos C_n .
- Em caso de dúvida, verifique as tabelas de caracteres (Apêndice C) para uma lista completa dos elementos de simetria para qualquer grupo de pontos.

Grupos relacionados aos grupos I_h , O_h e T_d

Os grupos de pontos de alta simetria I_h , O_h e T_d são onipresentes em química e são representados pelas moléculas clássicas, C_{60} , SF_6 e CH_4 . Para cada um desses grupos de pontos, há um subgrupo puramente rotacional (I , O e T , respectivamente) em que as únicas operações de simetria além da operação de identidade são os eixos de rotação próprios. As operações de simetria para estes grupos de pontos encontram-se na **Tabela 4.5**.

Ainda existe um grupo de pontos de simetria mais alta, T_h . O grupo de pontos T_h é derivado da adição de um centro de inversão ao grupo de pontos T . Acrescentando-se i teremos as operações de simetria adicionais S_6 , S_6^5 e σ_h . Essa simetria é conhecida apenas para algumas moléculas. O composto mostrado na **Figura 4.13** é um exemplo. As simetrias I , O e T raramente são encontradas em química.

É preciso muita prática, de preferência usando modelos moleculares, para aprender bem sobre os grupos de pontos, mas uma vez que você os conheça, eles serão extremamente úteis. Várias aplicações práticas dos grupos de pontos serão discutidas neste capítulo, e aplicações adicionais estão incluídas em capítulos posteriores.

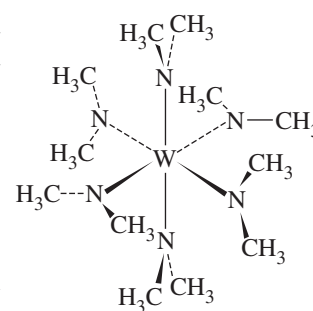


FIGURA 4.13 $W[(CH_3)_2N]_6$, uma molécula com simetria T_h .

TABELA 4.5 Operações de simetria para grupos de pontos com alta simetria e seus subgrupos rotacionais

Grupo de ponto	Operações de simetria									
I_h	E	$12C_5$	$12C_5^2$	$20C_3$	$15C_2$	i	$12S_{10}$	$12S_{10}^3$	$20S_6$	15σ
I	E	$12C_5$	$12C_5^2$	$20C_3$	$15C_2$					
O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2 (\equiv C_4^2)$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
O	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2 (\equiv C_4^2)$					
T_d	E	$8C_3$	$3C_2$				$6S_4$			$6\sigma_d$
T	E	$4C_3$	$4C_3^2$	$3C_2$						
T_h	E	$4C_3$	$4C_3^2$	$3C_2$		i	$4S_6$	$4S_6^5$	$3\sigma_h$	

4.3 Propriedades e representações de grupos

Todos os grupos matemáticos, incluindo os grupos de pontos, devem ter certas propriedades. Essas propriedades são listadas e ilustradas na **Tabela 4.6**, usando as operações de simetria de NH_3 na **Figura 4.14** como exemplo.

FIGURA 4.14 Operações de simetria para amônia. (Vista superior) NH_3 é do grupo de pontos C_{3v} com as operações de simetria E , C_3 , C_3^2 , σ_v , σ_v' e σ_v'' , geralmente escritas como E , $2C_3$ e $3\sigma_v$ (note que $C_3^3 \equiv E$).

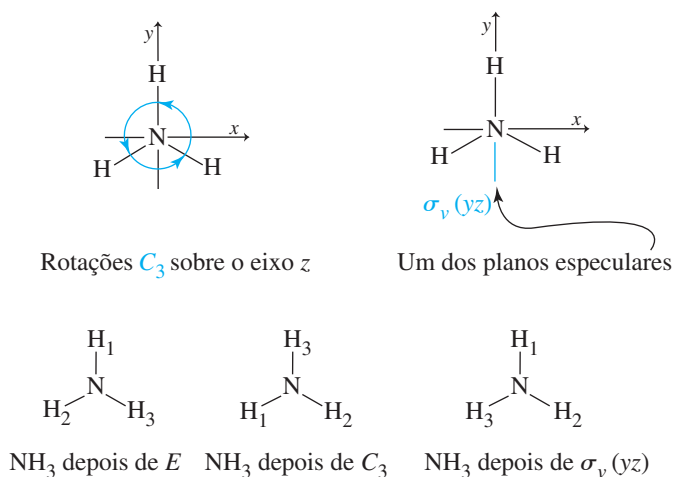


TABELA 4.6 Propriedades de um grupo

Propriedades do grupo	Exemplos do grupo de pontos
1. Cada grupo deve conter uma operação de identidade que comute (em outras palavras, $EA = AE$) com todos os outros membros do grupo e deixe-os inalterados ($EA = AE = A$).	Moléculas C_{3v} (e <i>todas</i> as moléculas) contém a operação de identidade E .
2. Cada operação deve ter um inverso que, quando combinado com a operação, produza a operação de identidade (às vezes, uma operação de simetria pode ser sua própria inversa). <i>NOTA</i> : por convenção, podemos realizar operações de simetria sequencial da <i>direita para a esquerda</i> , como está escrito.	$C_3^2 C_3 = E$ (C_3 e C_3^2 são inversas entre si) $\sigma_v \sigma_v = E$ (planos especulares são mostrados com linhas pontilhadas; σ_v é seu próprio inverso)
3. O produto de qualquer das operações do grupo também deve ser um membro do grupo. Isso inclui o produto de qualquer operação consigo própria.	$\sigma_v C_3$ tem o mesmo efeito global que σ_v'', portanto, escrevemos $\sigma_v C_3 = \sigma_v''$. Pode ser mostrado que os produtos de quaisquer duas operações em C_{3v} também são membros do C_{3v}.
4. A propriedade associativa da combinação deve ser válida. Em outras palavras, $A(BC) = (AB)C$.	$C_3(\sigma_v \sigma_v') = (C_3 \sigma_v) \sigma_v'$

4.3.1 Matrizes

Informações importantes sobre os aspectos de simetria dos grupos de pontos estão resumidas nas tabelas de caracteres, descritas mais adiante neste capítulo. Para entender a construção e a utilização das tabelas de caracteres, devemos considerar as propriedades das matrizes, que são a base para as tabelas.^V

Uma **matriz** é um arranjo ordenado de números, tais como

$$\begin{bmatrix} 3 & 7 \\ 2 & 1 \end{bmatrix} \text{ ou } [2 \quad 0 \quad 1 \quad 3 \quad 5]$$

Embora as propriedades das operações de simetria que compõem um grupo possam ser examinadas por meio de uma molécula (conforme descrito anteriormente), os testes mais rigorosos exigem a aplicação de matrizes que definem as operações. Para multiplicar as matrizes, o número de colunas verticais da primeira matriz deve ser igual ao número de linhas horizontais da segunda matriz. Para encontrar o produto, adicionar, termo a termo, os produtos de cada linha da primeira matriz para cada coluna da segunda (cada termo em uma linha deve ser multiplicado pelo seu termo correspondente na coluna apropriada da segunda matriz). Coloque a soma resultante na matriz de produto com a linha determinada pela linha da primeira matriz e a coluna determinada pela coluna da segunda matriz:

$$C_{ij} = \sum A_{ik} \times B_{kj}$$

Aqui, C_{ij} = matriz produto com linhas i e colunas j
 A_{ik} = matriz inicial com linhas i e colunas k
 B_{kj} = matriz inicial com linhas k e colunas j

EXEMPLO 4.3

$$\begin{matrix} & k & j \\ i \begin{bmatrix} 1 & 5 \\ 2 & 6 \end{bmatrix} \end{matrix} \times \begin{matrix} & j \\ k \begin{bmatrix} 7 & 3 \\ 4 & 8 \end{bmatrix} \end{matrix} = \begin{matrix} & j \\ i \begin{bmatrix} (1)(7) + (5)(4) & (1)(3) + (5)(8) \\ (2)(7) + (6)(4) & (2)(3) + (6)(8) \end{bmatrix} \end{matrix} = \begin{matrix} & j \\ i \begin{bmatrix} 27 & 43 \\ 38 & 54 \end{bmatrix} \end{matrix}$$

Este exemplo tem duas linhas e duas colunas em cada matriz inicial, portanto há duas linhas e duas colunas na matriz produto; $i = j = k = 2$.

$$\begin{matrix} & k & j \\ i \begin{bmatrix} 1 & 2 & 3 \end{bmatrix} \end{matrix} \begin{matrix} & j \\ k \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \end{matrix} =$$

$$\begin{matrix} & j \\ i \begin{bmatrix} (1)(1) + (2)(0) + (3)(0) & (1)(0) + (2)(-1) + (3)(0) & (1)(0) + (2)(0) + (3)(1) \end{bmatrix} \end{matrix} = \begin{matrix} & j \\ i \begin{bmatrix} 1 & -2 & 3 \end{bmatrix} \end{matrix}$$

Aqui, $i = 1$, $j = 3$ e $k = 3$, então a matriz produto terá uma linha (i) e três colunas (j).

$$\begin{matrix} & k & j \\ i \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \end{matrix} \begin{matrix} & j \\ k \begin{bmatrix} 1 \\ 2 \\ 3 \end{bmatrix} \end{matrix} = \begin{matrix} & j \\ i \begin{bmatrix} (1)(1) + (0)(2) + (0)(3) \\ (0)(1) + (-1)(2) + (0)(3) \\ (0)(1) + (0)(2) + (1)(3) \end{bmatrix} \end{matrix} = \begin{matrix} & j \\ i \begin{bmatrix} 1 \\ -2 \\ 3 \end{bmatrix} \end{matrix}$$

Aqui $i = 3$, $j = 1$ e $k = 3$, então a matriz produto terá três linhas (i) e uma coluna (j).

^V Mais detalhes sobre matrizes e sua manipulação estão disponíveis no Apêndice 1 de F. A. Cotton, *Chemical Applications of Group Theory*, 3rd ed., John Wiley & Sons, New York, 1990, em livros didáticos e de álgebra linear e matemática finita.

EXERCÍCIO 4.4 Faça as multiplicações a seguir:

a. $\begin{bmatrix} 5 & 1 & 3 \\ 4 & 2 & 2 \\ 1 & 2 & 3 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} 2 & 1 & 1 \\ 1 & 2 & 3 \\ 5 & 4 & 3 \end{bmatrix}$

b. $\begin{bmatrix} 1 & -1 & -2 \\ 0 & 1 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} 2 \\ 1 \\ 3 \end{bmatrix}$

c. $\begin{bmatrix} 1 & 2 & 3 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} 1 & -1 & -2 \\ 2 & 1 & -1 \\ 3 & 2 & 1 \end{bmatrix}$

4.3.2 Representações de grupos de pontos

Operações de simetria: representações de matriz

Consideremos como as operações de simetria do grupo de pontos C_{2v} transformam um conjunto de coordenadas x , y e z . A molécula de água possui simetria C_{2v} . Tem um eixo C_2 através do oxigênio e no plano da molécula, sem eixos C_2 perpendiculares e nenhum plano especular horizontal. Mas possui dois planos espaciais verticais, como mostrado na Tabela 4.1 e na Figura 4.15. O eixo z é geralmente escolhido como o eixo de simetria de rotação mais alta; para H_2O , este é o eixo *único* de rotação. Os outros eixos são arbitrários. Usaremos o plano xz como o plano da molécula.^{VI} Esse conjunto de eixos é escolhido para obedecer a regra da mão direita (o polegar e os dois primeiros dedos da mão direita ficam perpendicularmente uns aos outros e são denominados x , y e z , respectivamente).

Cada operação de simetria pode ser expressa como uma **matriz de transformação**, como segue:

$$[\text{Novas coordenadas}] = [\text{matriz de transformação}] [\text{coordenadas antigas}]$$

Como exemplos, considere como as matrizes de transformação podem ser usadas para representar as operações da simetria do grupo de pontos C_{2v} :

C_2 : Gire um ponto com coordenadas (x, y, z) sobre o eixo $C_2(z)$. As novas coordenadas são dadas por

$$\begin{aligned} x' &= \text{novo } x = -x \\ y' &= \text{novo } y = -y \\ z' &= \text{novo } z = z \end{aligned} \quad \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \text{Matriz de transformação para } C_2$$

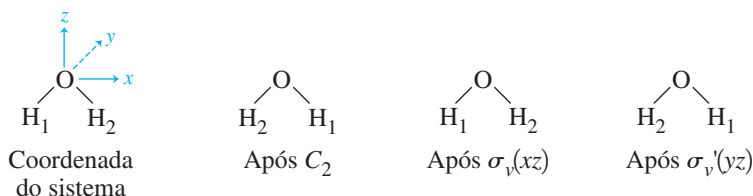


FIGURA 4.15 Operações de simetria para a molécula de água.

^{VI} Algumas fontes usam yz como o plano da molécula. A atribuição de B_1 e B_2 na Seção 4.3.3 é revertida com essa escolha.

Na notação de matriz,

$$\begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -x \\ -y \\ z \end{bmatrix} \quad \text{ou} \quad \begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -x \\ -y \\ z \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} \text{Novas} \\ \text{coordenadas} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \text{matriz de} \\ \text{transformação} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \text{coordenadas} \\ \text{antigas} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \text{novas coordenadas} \\ \text{em termos das antigas} \end{bmatrix}$$

$\sigma_v(xz)$: Refletir um ponto com coordenadas (x, y, z) no plano xz .

$$\begin{aligned} x' &= \text{novo } x = x \\ y' &= \text{novo } y = -y \\ z' &= \text{novo } z = z \end{aligned} \quad \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \text{Matriz de transformação para } \sigma_v(xz)$$

A equação da matriz é

$$\begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x \\ -y \\ z \end{bmatrix} \quad \text{ou} \quad \begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x \\ -y \\ z \end{bmatrix}$$

As matrizes de transformação para as quatro operações de simetria do grupo são

$$E: \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad C_2: \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \sigma_v(xz): \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \sigma_v'(yz): \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

EXERCÍCIO 4.5

Verifique as matrizes de transformação para as operações E e $\sigma_v'(yz)$ do grupo de pontos C_{2v} .

Este conjunto de matrizes satisfaz as propriedades de um **grupo** matemático. Chamamos a isto de uma **matriz representação** do grupo de pontos C_{2v} . Esta representação é um conjunto de matrizes, cada qual correspondendo a uma operação no grupo. Essas matrizes se combinam da mesma forma que as operações em si. Por exemplo, multiplicar duas das matrizes é equivalente à realização das duas operações correspondentes e resulta em uma matriz que transforma diretamente as coordenadas, como faz a combinação de operações de simetria (as operações são efetuadas da direita para a esquerda, então $C_2 \times \sigma_v$ significa σ_v seguido por C_2):

$$C_2 \times \sigma_v(xz) = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \sigma_v'(yz)$$

As matrizes da matriz representação do grupo C_{2v} também descrevem as operações do grupo, mostrado na Figura 4.15. As operações C_2 e $\sigma_v'(yz)$ trocam H_1 e H_2 , enquanto E e $\sigma_v(xz)$ os ficam inalterados.

Caracteres

O **caractere**, definido apenas para uma matriz quadrada, é o traço da matriz, ou a soma dos números na diagonal da parte superior esquerda para a inferior direita. Para o grupo de pontos C_{2v} , os seguintes caracteres são obtidos a partir das matrizes anteriores:

E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$
3	-1	1	1

Esse conjunto de caracteres também forma uma **representação**, uma versão abreviada da matriz representação. Essa representação é chamada de **representação redutível**, uma combinação de **representações irreduzíveis** mais fundamentais, conforme descrito na próxima seção. As representações redutíveis frequentemente são designadas com uma letra gama maiúscula (Γ).

Representações redutíveis e irreduzíveis

Cada matriz de transformação no conjunto C_{2v} , pode ser “diagonalizada em bloco”; ou seja, pode ser dividida em matrizes menores na diagonal, com todos os outros elementos da matriz iguais a zero:

$$E: \begin{bmatrix} [1] & 0 & 0 \\ 0 & [1] & 0 \\ 0 & 0 & [1] \end{bmatrix} \quad C_2: \begin{bmatrix} [-1] & 0 & 0 \\ 0 & [-1] & 0 \\ 0 & 0 & [1] \end{bmatrix} \quad \sigma_v(xz): \begin{bmatrix} [1] & 0 & 0 \\ 0 & [-1] & 0 \\ 0 & 0 & [1] \end{bmatrix} \quad \sigma_v'(yz): \begin{bmatrix} [-1] & 0 & 0 \\ 0 & [1] & 0 \\ 0 & 0 & [1] \end{bmatrix}$$

Todos os elementos diferentes de zero se tornam matrizes 1×1 ao longo da diagonal principal.

Quando as matrizes são diagonalizadas em bloco desta forma, as coordenadas x , y e z também são diagonalizadas em bloco. Como resultado, as coordenadas x , y e z são independentes umas das outras. Os elementos de matriz nas posições 1,1 (numerados como linha, coluna) descrevem os resultados das operações de simetria na coordenada x , aqueles nas posições 2,2 descrevem os resultados das operações na coordenada y , e aqueles nas posições 3,3 descrevem os resultados das operações na coordenada z . Os elementos de matriz de ordem quatro para x formam uma representação do grupo, aqueles para y formam uma segunda representação e os para z formam uma terceira representação, como mostrado na tabela a seguir:

	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$	Coordenadas Usadas
	1	-1	1	-1	x
	1	-1	-1	1	y
	1	1	1	1	z
Γ	3	-1	1	1	

Essas representações irreduzíveis do grupo de pontos C_{2v} adiciona elementos para compor a representação redutível Γ .

Cada linha é uma representação irreduzível: que não pode ser simplificada. Os caracteres dessas três representações irreduzíveis somados em cada operação (coluna) compõem os caracteres da representação redutível Γ , assim como a combinação de todas as matrizes para as coordenadas x , y e z compõem as matrizes da representação redutível. Por exemplo, a soma dos três caracteres para x , y e z , no âmbito da operação C_2 , é -1, o caractere para Γ sob essa mesma operação.

O conjunto de matrizes 3×3 obtidas para H_2O é chamado de matriz representação redutível, porque é a soma das representações irreduzíveis (as matrizes 1×1 diagonalizadas em bloco), que não pode ser reduzida a componentes menores. O conjunto de caracteres dessas matrizes também forma a representação redutível Γ , pela mesma razão.

4.3.3 Tabelas de caracteres

Três das representações para C_{2v} , denominadas A_1 , B_1 e B_2 , já foram determinadas. A quarta, chamada A_2 , pode ser encontrada usando-se as propriedades de grupo descritas na **Tabela 4.7**. Um conjunto completo de representações irreduzíveis para um grupo de pontos é chamado de **tabela de caracteres** para esse grupo. A tabela de caracteres para cada grupo de pontos é exclusiva; as tabelas de caracteres para grupos de pontos comuns se encontram no Apêndice C.

TABELA 4.7 Propriedades de caracteres das representações irredutíveis em grupos de pontos

Propriedade	Exemplo: C_{2v}
1. O número total de operações de simetria no grupo é chamado de ordem do grupo (h). Para determinar a ordem de um grupo, simplesmente some o número total de operações de simetria, enumeradas na linha superior da tabela de caracteres.	Ordem = 4 Quatro operações de simetria E , C_2 , $\sigma_v(xz)$ e $\sigma_v'(yz)$
2. As operações de simetria são organizadas em classes . Todas as operações em uma classe têm caracteres idênticos para suas matrizes de transformação e são agrupadas na mesma coluna nas tabelas dos caracteres.	Cada operação de simetria está em uma classe separada; por conseguinte, há quatro colunas na tabela de caracteres.
3. O número de representações irredutíveis é igual ao número de classes. Isso significa que as tabelas de caracteres têm o mesmo número de linhas e colunas (são quadradas).	Como existem quatro classes, também deve haver quatro representações irredutíveis – e existem.
4. A soma dos quadrados das dimensões (caracteres E) de cada uma das representações irredutíveis é igual à ordem do grupo. $h = \sum_i [\chi_i(E)]^2$	$1^2 + 1^2 + 1^2 + 1^2 = 4 = h$, a ordem do grupo.
5. Para qualquer representação irredutível, a soma dos quadrados dos caracteres multiplicada pelo número de operações na classe (ver Tabela 4.8 para obter um exemplo) é igual à ordem do grupo. $h = \sum_R [\chi_i(R)]^2$	Para A_2 , $1^2 + 1^2 + (-1)^2 + (-1)^2 = 4 = h$. Cada operação é sua própria classe neste grupo.
6. Representações irredutíveis são ortogonais entre si. A soma dos produtos dos caracteres, multiplicados juntos para cada classe, para qualquer par de representações irredutíveis é zero. $h = \sum_R \chi_i(R) \chi_j(R) = 0, \text{ quando } i \neq j$ Tomando qualquer par de representações irredutíveis, multiplicando-se juntos os caracteres para cada classe, multiplicando o número de operações na classe (ver Tabela 4.8 para obter um exemplo) e adicionando os produtos, o resultado é zero.	B_1 e B_2 são ortogonais: $(1)(1) + (-1)(-1) + (1)(-1) + (-1)(1) = 0$ $\begin{array}{cccc} E & C_2 & \sigma_v(xz) & \sigma_v'(yz) \end{array}$ Cada operação é sua própria classe neste grupo.
7. Todos os grupos incluem uma representação totalmente simétrica , com caracteres 1 para todas as operações.	C_{2v} tem A_1 , em que todos os caracteres = 1.

A tabela de caracteres completa para C_{2v} , com as representações irreduzíveis na ordem comumente usada, é:

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz

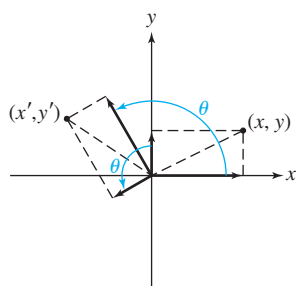
Os marcadores usados com as tabelas de caracteres são:

x, y, z	transformações das coordenadas x, y, z ou combinações
R_x, R_y, R_z	rotação sobre os eixos x, y e z
R	qualquer operação de simetria, como C_2 ou $\sigma_v(xz)$
χ	o caractere de uma operação
i e j	designação de representações diferentes, como A_1 ou A_2
h	ordem do grupo (o número total de operações de simetria no grupo)

Os rótulos na coluna à esquerda que designam as representações irreduzíveis serão descritos posteriormente nesta seção. Outros termos úteis são definidos na Tabela 4.7.

A representação de A_2 do grupo C_{2v} , agora pode ser explicada. A tabela de caracteres tem quatro colunas; tem quatro classes de operações de simetria (Propriedade 2 na Tabela 4.7). Portanto, deve ter quatro representações irreduzíveis (Propriedade 3). A soma dos produtos dos caracteres de qualquer uma das duas representações deve ser igual a zero (ortogonalidade, Propriedade 6). Portanto, um produto de A_1 e a representação desconhecida deve ter 1 para dois dos caracteres e -1 para os outros dois. O caractere para a operação de identidade desta nova representação deve ser 1 [$\chi(E) = 1$] para que a soma dos quadrados desses caracteres seja igual a 4 (exigido pela Propriedade 4). Como duas representações não podem ser a mesma, A_2 então deve ter $\chi(E) = \chi(C_2) = 1$ e $\chi(\sigma_{xz}) = \chi(\sigma_{yz}) = -1$. Essa representação também é ortogonal a B_1 e B_2 , como exigido.

As relações entre as operações de simetria, matriz representação, as representações redutíveis e irreduzíveis e as tabelas de caracteres são convenientemente ilustradas em um fluxograma, como mostrado pela simetria C_{2v} na Tabela 4.8.



Caso geral: $x' = x \cos \theta - y \sin \theta$
 $y' = x \sin \theta + y \cos \theta$
 Para C_3 : $\theta = 2\pi/3 = 120^\circ$

Transformação geral
 Matriz de rotação por θ°
 sobre o eixo z :

$$\begin{bmatrix} \cos \theta & -\sin \theta & 0 \\ \sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

FIGURA 4.16 Efeito de rotação em coordenadas de um ponto.

EXERCÍCIO 4.6

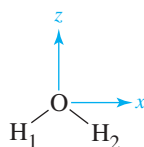
Prepare um fluxograma de representação, de acordo com o formato da Tabela 4.8 para $trans\text{-}N_2F_2$, que tem simetria C_{2h} .

Outro exemplo: $C_{3v}(NH_3)$

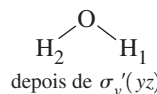
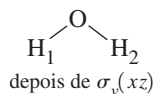
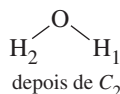
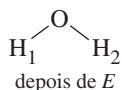
Descrições completas das matrizes para as operações neste grupo não serão dadas, mas os caracteres podem ser encontrados usando-se as propriedades de um grupo. Considere a rotação C_3 , mostrada na Figura 4.16. A rotação de 120° no sentido anti-horário resulta em novos x' e y' conforme mostrado, que podem ser descritos em termos das somas de vetores de x e y usando funções trigonométricas:

$$x' = x \cos \frac{2\pi}{3} - y \sin \frac{2\pi}{3} = -\frac{1}{2}x - \frac{\sqrt{3}}{2}y$$

$$y' = x \sin \frac{2\pi}{3} + y \cos \frac{2\pi}{3} = \frac{\sqrt{3}}{2}x - \frac{1}{2}y$$

TABELA 4.8 Fluxograma de representação: $\text{H}_2\text{O}(\text{C}_{2v})$ 

Operações de simetria



Matriz de representações redutíveis

$$E: \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad C_2: \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \sigma_v(xz): \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \sigma_v'(yz): \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Matriz de caracteres de representações

$$\begin{matrix} 3 & -1 & 1 & 1 \end{matrix}$$

Matrizes bloco-diagonalizadas

$$\begin{bmatrix} [1] & 0 & 0 \\ 0 & [1] & 0 \\ 0 & 0 & [1] \end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix} [-1] & 0 & 0 \\ 0 & [-1] & 0 \\ 0 & 0 & [1] \end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix} [1] & 0 & 0 \\ 0 & [-1] & 0 \\ 0 & 0 & [1] \end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix} [-1] & 0 & 0 \\ 0 & [1] & 0 \\ 0 & 0 & [1] \end{bmatrix}$$

Representações irreduzíveis

E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$	Coordenadas usadas
1	-1	1	-1	x
1	-1	-1	1	y
1	1	1	1	z
3	-1	1	1	

Tabela de caracteres

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$	Funções correspondentes	
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz

As matrizes transformação para as operações de simetria são:

$$E: \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad C_3: \begin{bmatrix} \cos \frac{2\pi}{3} - \text{sen} \frac{2\pi}{3} & 0 \\ \text{sen} \frac{2\pi}{3} & \cos \frac{2\pi}{3} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \sigma_v(xz): \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

No grupo de pontos C_{3v} , $\chi(C_3^2) = \chi(C_3)$, o que significa que eles são da mesma classe e listados como $2C_3$ na tabela de caracteres. Além disso, as três reflexões têm caracteres idênticos e estão na mesma classe, listadas como $3\sigma_v$.

As matrizes de transformação para C_3 e C_3^2 não podem ser diagonalizadas em bloco em matrizes 1×1 , porque a matriz C_3 tem entradas não diagonais. No entanto, as matrizes podem ser diagonalizadas em bloco em matrizes 2×2 e 1×1 , com todos os outros elementos da matriz iguais a zero:

$$E: \begin{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} & 0 \\ 0 & 0 & [1] \end{bmatrix} \quad C_3: \begin{bmatrix} \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix} & 0 \\ 0 & 0 & [1] \end{bmatrix} \quad \sigma_{v(xz)}: \begin{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} & 0 \\ 0 & 0 & [1] \end{bmatrix}$$

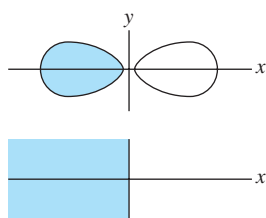
A matriz C_3 deve ser bloqueada desta forma, porque a combinação (x, y) é necessária para os novos x' e y' . A determinação de *cada* uma das coordenadas transformadas x' e y' requer *ambas* as coordenadas originais x e y . Este é o caso com a maioria das rotações, conforme definido pela matriz de transformação geral na Figura 4.16. As outras matrizes C_{3v} devem seguir o mesmo padrão de consistência em toda a representação. Neste caso, x e y não são independentes umas das outras.

Os caracteres das matrizes são as somas dos números na diagonal principal (de superior esquerdo para inferior direito). O conjunto de matrizes 2×2 tem os caracteres correspondentes à representação E na tabela de caracteres a seguir; o conjunto de matrizes 1×1 corresponde à representação A_1 . A terceira representação irreduzível, A_2 , pode ser encontrada usando-se as propriedades definidoras de um grupo matemático, como em C_{2v} mostrado anteriormente. A **Tabela 4.9** mostra as propriedades dos caracteres para o grupo de pontos C_{3v} .

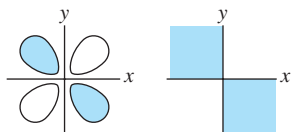
C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$		
A_1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	-1	R_z	
E	2	-1	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy), (xz, yz)$

Recursos adicionais das tabelas de caracteres

- Quando as operações como C_3 e C_3^2 estão na mesma classe, a listagem em uma tabela de caracteres é $2C_3$, indicando que os caracteres são os mesmos, seja a rotação no sentido horário ou anti-horário (ou, alternadamente, que C_3 e C_3^2 dão os mesmos caracteres). Em ambos os casos, isso equivale a duas colunas na tabela que são mostradas como uma. Notação semelhante é usada para reflexões múltiplas.
- Quando necessário, os eixos C_2 perpendiculares ao eixo principal (em um grupo D) são designados com apóstrofos; um único apóstrofo indica que o eixo passa através de vários átomos da molécula, enquanto um duplo apóstrofo indica que passa entre os átomos.
- Quando o plano especular é perpendicular ao eixo principal ou horizontal, a reflexão é chamada σ_h . Outros planos são denominados σ_v ou σ_d (consulte as tabelas de caracteres no Apêndice C).
- As expressões listadas à direita dos caracteres indicam as propriedades de simetria do grupo de pontos para os eixos x, y e z , outras funções matemáticas e a rotação sobre estes eixos (R_x, R_y, R_z). Estes são usados para localizar os orbitais atômicos com simetrias que coincidem com a representação. Por exemplo, o eixo x com suas direções positivas e negativas corresponde ao orbital p_x (com um nódulo definido pelo plano yz). A função xy , com alternância de sinais nos quatro quadrantes dentro do plano xy coincide com os lóbulos do orbital d_{xy} . Essas conexões úteis são mostradas na **Figura 4.17**. O orbital s totalmente simétrico sempre coincide com a primeira representação no grupo, do conjunto A . As representações irreduzíveis que descrevem as rotações sobre os eixos (R_x, R_y, R_z) também descrevem os movimentos de rotação das moléculas em relação a esses eixos. A rotação e outros movimentos da molécula de água serão discutidos na Seção 4.4.2



Orbitais p_x têm a mesma simetria que x (positivo em metade dos quadrantes, negativo na outra metade).



Orbitais d_{xy} têm a mesma simetria que a função xy (sinal da função nos quatro quadrantes).

FIGURA 4.17 Efeito de rotação em coordenadas de um ponto.

TABELA 4.9 Propriedades dos caracteres para o grupo de pontos C_{3v}

Propriedade	Exemplo C_{3v}																				
1. Ordem	6 (6 operações de simetria)																				
2. Classes	3 classes: E $2C_3 (= C_3, C_3^2)$ $3\sigma_v (= \sigma_v, \sigma_v', \sigma_v'')$																				
3. Número de representações irredutíveis	3 (A_1, A_2, E)																				
4. A soma dos quadrados das dimensões é igual à ordem do grupo	$1^2 + 1^2 + 2^2 = 6$																				
5. A soma dos quadrados dos caracteres, multiplicada pelo número de operações em cada classe, é igual à ordem do grupo	<table><tr><th></th><th>E</th><th>$2C_3$</th><th>$3\sigma_v$</th><th></th></tr><tr><td>A_1:</td><td>1^2</td><td>$+ 2(1)^2$</td><td>$+ 3(1)^2$</td><td>$= 6$</td></tr><tr><td>A_2:</td><td>1^2</td><td>$+ 2(1)^2$</td><td>$+ 3(-1)^2$</td><td>$= 6$</td></tr><tr><td>E:</td><td>2^2</td><td>$+ 2(-1)^2$</td><td>$+ 3(0)^2$</td><td>$= 6$</td></tr></table> (Multiplique os quadrados pelo número de operações de simetria em cada classe.)		E	$2C_3$	$3\sigma_v$		A_1 :	1^2	$+ 2(1)^2$	$+ 3(1)^2$	$= 6$	A_2 :	1^2	$+ 2(1)^2$	$+ 3(-1)^2$	$= 6$	E :	2^2	$+ 2(-1)^2$	$+ 3(0)^2$	$= 6$
	E	$2C_3$	$3\sigma_v$																		
A_1 :	1^2	$+ 2(1)^2$	$+ 3(1)^2$	$= 6$																	
A_2 :	1^2	$+ 2(1)^2$	$+ 3(-1)^2$	$= 6$																	
E :	2^2	$+ 2(-1)^2$	$+ 3(0)^2$	$= 6$																	
6. Representações ortogonais	A soma dos produtos de quaisquer duas representações multiplicada pelo número de operações em cada classe é igual a zero. Exemplo de $A_2 \times E$: $(1)(2) + 2(1)(-1) + 3(-1)(0) = 0$																				
7. Representações totalmente simétricas	A_1 , com todos os caracteres = 1																				

No exemplo de C_{3v} , as coordenadas x e y apareceram juntas na representação irredutível E . A notação para isso é agrupá-las como (x, y) nesta seção da tabela. Isso significa que x e y juntas têm as mesmas propriedades de simetria que a representação irredutível E . Consequentemente, os orbitais px e py juntos têm a mesma simetria que a representação irredutível E neste grupo de pontos.

5. Harmonizando as operações de simetria de uma molécula com aquelas listadas na primeira linha da tabela de caracteres confirmaremos qualquer atribuição do grupo de pontos.
6. As representações irredutíveis recebem rótulos de acordo com as seguintes regras, nas quais o termo *simétrico* significa um caractere de 1 e *assimétrico* de -1 (ver tabelas de caracteres no Apêndice C para exemplos).
 - a. As letras são atribuídas de acordo com a dimensão da representação irredutível (o caractere para a operação de identidade).

Dimensão	Rótulo de simetria
1	A Se a representação for simétrica à operação de rotação principal ($\chi(C_n) = 1$). B Se for assimétrica ($\chi(C_n) = -1$). ^{VII}
2	E
3	T

^{VII} Em alguns casos, como D_{nd} ($n = \text{par}$) e ponto de grupos S_{2n} , o eixo de maior ordem é um S_{2n} . Esse eixo tem prioridade. Portanto, a classificação é B se o caractere for -1 para a operação S_{2n} , mesmo se o caractere for +1 para o eixo C_n de ordem mais alta.

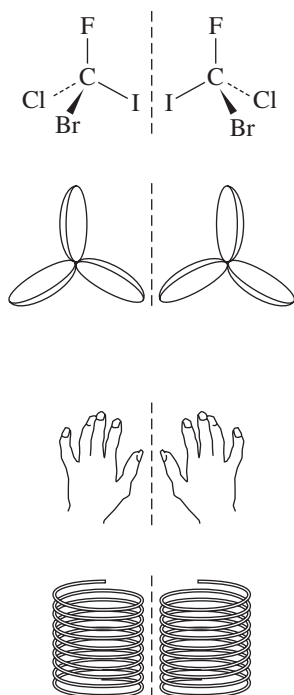


FIGURA 4.18 Uma molécula quiral e outros objetos quirais.

- b. 1 subscrito indica uma representação simétrica para um eixo de rotação C_2 perpendicular ao eixo principal, e 2 subscrito indica uma representação assimétrica para o C_2 . Se não houver nenhum eixo C_2 perpendicular, 1 indica uma representação simétrica a um plano vertical, e 2 indica uma representação assimétrica a um plano vertical.
- c. *g* subscrito (*gerade*) indica representações simétricas para inversão, e *u* subscrito (*ungerade*) indica representações assimétricas para inversão.
- d. Apóstrofos únicos são simétricos para σ_h e apóstrofos duplos são assimétricos para σ_h quando é necessária uma distinção entre representações (C_{3h} , C_{5h} , D_{3h} , D_{5h}).

4.4 Exemplos e aplicações de simetria

Aqui consideraremos duas aplicações de simetria e a teoria de grupos, nos domínios da quiralidade e vibrações moleculares. No Capítulo 5 também examinaremos como a simetria pode ser usada para compreender a ligação química, talvez a mais importante aplicação da simetria em química.

4.4.1 Quiralidade

Muitas moléculas não são sobreponíveis à sua imagem especular. Tais moléculas, denominadas **quirais** ou **dissimétricas**, podem ter propriedades químicas importantes como consequência desta não sobreponibilidade. Uma molécula quiral é CBrClFI, e muitos exemplos de objetos quirais também podem ser encontrados na escala macroscópica, como na **Figura 4.18**.

Objetos quirais são denominados *dissimétricos*. Este termo não implica que estes objetos não tenham necessariamente *nenhuma* simetria. Por exemplo, cada uma das hélices na Figura 4.18 tem um eixo C_3 , embora não sejam sobreponíveis (se ambas fossem giradas no sentido horário, moveriam um avião em direções opostas). Em geral, um objeto ou uma molécula é quiral se não tiver nenhuma operação de simetria (além de E), ou se tiver *apenas eixos de rotação próprios*.

EXERCÍCIO 4.7

Quais grupos de pontos são possíveis para moléculas quirais? (Dica: consulte as tabelas de caracteres no Apêndice C.)

Ar soprando pelas hélices fixas na Figura 4.18 será rotacionado em uma direção horário ou anti-horária. Por analogia, a luz polarizada no plano será rotacionada pela passagem por moléculas quirais (**Figura 4.19**); a rotação no sentido horário é designada **dextrorrotatória** e a rotação no sentido anti-horário é **levorrotatória**. A capacidade das moléculas quirais para desviarem a luz polarizada no plano é denominada **atividade ótica**, que pode ser medida experimentalmente.

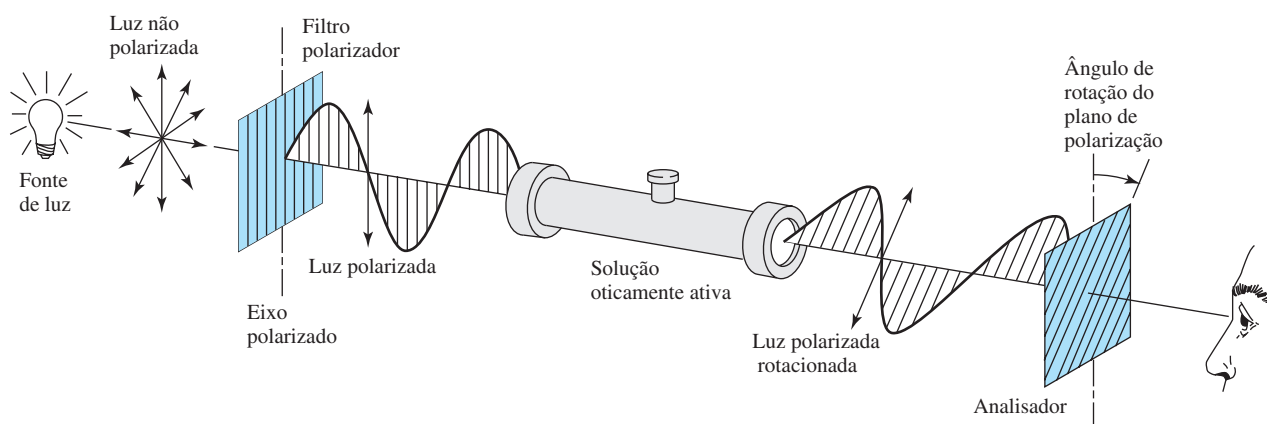


FIGURA 4.19 Rotação da luz plana polarizada.

Muitos compostos de coordenação são quirais e apresentam atividade ótica, se puderem ser separados em dois isômeros. Um deles é $[\text{Ru}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3]^{2+}$, com simetria D_3 (Figura 4.20). As imagens espaciais desta molécula se parecem muito com hélices de três pás à esquerda e à direita. Mais exemplos serão discutidos no Capítulo 9.

4.4.2 Vibrações moleculares

A simetria é útil para determinar os modos de vibração das moléculas. Os modos vibracionais da água e os modos de estiramento de CO em complexos carbonila podem ser tratados de modo bem simples, conforme descrito nas páginas seguintes. Outras moléculas podem ser estudadas usando os mesmos métodos.

Água (simetria C_{2v})

Como o estudo das vibrações é o estudo do movimento dos átomos em uma molécula, devemos primeiro atribuir um conjunto de coordenadas x , y e z a cada átomo. Por questões de conveniência, atribuímos os eixos z paralelos ao eixo C_2 da molécula, os eixos x no plano da molécula e os eixos y perpendiculares ao plano (Figura 4.21). Cada átomo pode mover-se em todas as três direções, então deve ser considerado um total de nove transformações (movimento de cada átomo nas direções x , y e z). Para N átomos em uma molécula, existem $3N$ movimentos no total, conhecidos como **graus de liberdade**. Os graus de liberdade para diferentes geometrias são apresentados resumidamente na Tabela 4.10. Como a água tem três átomos, deve haver nove movimentos diferentes.

Usaremos matrizes transformação para determinar a simetria das nove direções dentro do grupo de pontos C_{2v} , e atribuir-lhes a vibração, rotação e translação. Felizmente, só é necessário determinar os caracteres de matrizes transformação (e apenas uma matriz para uma operação de simetria de uma única classe), não os elementos individuais da matriz.

Neste caso, os eixos iniciais fazem uma matriz coluna com nove elementos, e cada matriz de transformação é de 9×9 . Uma entrada diferente de zero aparece na diagonal da matriz somente para um átomo que não muda de posição. Se o átomo mudar de posição durante a operação de simetria, um zero é inserido. Se o átomo permanecer em seu local original e a direção do vetor ficar inalterada, é inserido o número 1. Se o átomo permanecer, mas a direção do vetor for revertida, é inserido um -1 . (Como todas as operações mudam a direção do vetor por 0° ou 180° no grupo de pontos C_{2v} , estas são as únicas possibilidades). Quando todos os nove vetores são somados, o caráter da representação redutível Γ é obtido. A matriz de 9×9 completa para C_2 é mostrada como um exemplo. Observe que somente as entradas diagonais são usadas para encontrar o caractere.

$$\begin{array}{l} \text{O} \\ \left\{ \begin{array}{l} x' \\ y' \\ z' \end{array} \right\} \\ \text{H}_a \\ \left\{ \begin{array}{l} x' \\ y' \\ z' \end{array} \right\} \\ \text{H}_b \\ \left\{ \begin{array}{l} x' \\ y' \\ z' \end{array} \right\} \end{array} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{array}{l} \left\{ \begin{array}{l} x \\ y \\ z \end{array} \right\} \\ \left\{ \begin{array}{l} x \\ y \\ z \end{array} \right\} \\ \left\{ \begin{array}{l} x \\ y \\ z \end{array} \right\} \end{array} \right\}$$

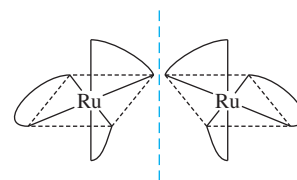


FIGURA 4.20 Isômeros quirais de $[\text{Ru}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3]^{2+}$.

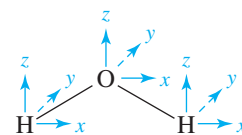


FIGURA 4.21 Um conjunto de eixos para a molécula de água.

TABELA 4.10 Graus de liberdade

Número de átomos	Total de graus de liberdade	Modos translacionais	Modos rotacionais	Modos vibracionais
$N(\text{Linear})$	$3N$	3	2	$3N - 5$
$3(\text{HCN})$	9	3	2	4
$N(\text{Não linear})$	$3N$	3	3	$3N - 6$
$3(\text{H}_2\text{O})$	9	3	3	3

As entradas de H_a e H_b não estão na diagonal principal, porque H_a e H_b trocam um com o outro em uma rotação C_2 e $x'(H_a) = -x(H_b)$, $y'(H_a) = -y(H_b)$ e $z'(H_a) = z(H_b)$. Apenas o átomo de oxigênio contribui para o caractere nesta operação, para um total de -1 .

As outras entradas para Γ também podem ser encontradas sem escrever as matrizes, como segue:

- E : Todos os nove vetores ficam inalterados na operação de identidade, então o caractere é 9.
- C_2 : Os átomos de hidrogênio mudam de posição em uma rotação C_2 , então todos os seus vetores tem contribuição zero para o caractere. Os vetores do átomo de oxigênio nas direções x e y serão invertidos, cada qual contribuindo com -1 , e o vetor na direção z permanece o mesmo, contribuindo com 1 para um total de -1 . A soma da diagonal principal = $\chi(C_2) = (-1) + (-1) + (1) = -1$.
- $\sigma_v(xz)$: A reflexão no plano da molécula altera a direção de todos os vetores y e deixa os vetores x e z inalterados, para um total de $3 - 3 + 3 = 3$.
- $\sigma_v'(yz)$: Por fim, a reflexão perpendicular ao plano da molécula altera a posição dos hidrogênios. Portanto, sua contribuição é zero; o vetor x no oxigênio altera a direção e os vetores y e z ficam inalterados para um total de 1.

EXERCÍCIO 4.8

Escreva as matrizes transformação 9×9 correspondentes para as operações de $\sigma(xz)$ e $\sigma(yz)$ na simetria C_{2v} .

Como todos os nove vetores de direção estão incluídos nesta representação, ela representa todos os movimentos da molécula: três translações, três rotações e (por diferença) três vibrações. Os caracteres da representação redutível Γ são mostrados como a última linha abaixo das representações irreduzíveis na tabela de caracteres C_{2v} .

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz
Γ	9	-1	3	1		

Redução das representações para representações irreduzíveis

O próximo passo é determinar como as representações irreduzíveis somam-se para originar a representação redutível. Isso requer outra propriedade de grupos. O número de vezes que qualquer representação irreduzível contribui para uma representação redutível é igual à soma dos produtos dos caracteres das representações redutíveis e irreduzíveis multiplicado pelo número de operações na classe, tomando uma operação por vez, dividida pela ordem do grupo. Isso pode ser expresso na forma de equação, com a soma assumindo todas as operações de simetria do grupo.^{VIII}

$$\left(\begin{array}{c} \text{Número de representações} \\ \text{irreduzíveis de um} \\ \text{determinado tipo} \end{array} \right) = \frac{1}{\text{ordem}} \sum_R \left[\left(\begin{array}{c} \text{número de} \\ \text{operações} \\ \text{na classe} \end{array} \right) \times \left(\begin{array}{c} \text{caractere de} \\ \text{representação} \\ \text{redutível} \end{array} \right) \times \left(\begin{array}{c} \text{caractere de} \\ \text{representação} \\ \text{irreduzível} \end{array} \right) \right]$$

^{VIII} Este procedimento deve originar um número inteiro para o número de representações irreduzíveis de cada tipo; obter uma fração nesta etapa indica um erro de cálculo.

No exemplo da água, a ordem de C_{2v} é 4, com uma operação em cada classe (E , C_2 , σ_v , σ_v'). Os resultados são os seguintes:

$$n_{A_1} = \frac{1}{4}[(9)(1) + (-1)(1) + (3)(1) + (1)(1)] = 3$$

$$n_{A_2} = \frac{1}{4}[(9)(1) + (-1)(1) + (3)(-1) + (1)(-1)] = 1$$

$$n_{B_1} = \frac{1}{4}[(9)(1) + (-1)(-1) + (3)(1) + (1)(-1)] = 3$$

$$n_{B_2} = \frac{1}{4}[(9)(1) + (-1)(-1) + (3)(-1) + (1)(1)] = 2$$

A representação redutível para todos os movimentos da molécula de água é, portanto, reduzida a $3A_1 + A_2 + 3B_1 + 2B_2$.

Um exame das colunas na extrema direita da tabela de caracteres mostra que a translação ao longo das direções x , y e z é $A_1 + B_1 + B_2$ (translação é movimento ao longo das direções x , y e z , assim, ela se transforma como os três eixos). A rotação nas três direções (R_x , R_y , R_z) é $A_2 + B_1 + B_2$. Subtrair estes valores do total dado anteriormente deixa $2A_1 + B_1$, os três modos vibracionais, mostrados na **Tabela 4.11**. O número de modos vibracionais é igual a $3N - 6$, conforme descrito anteriormente. Dois dos modos são totalmente simétricos (A_1) e não alteram a simetria da molécula, mas um é assimétrico à rotação C_2 e à reflexão perpendicular ao plano da molécula (B_1). Esses modos são ilustrados como estiramento simétrico, curva simétrica e estiramento assimétrico na **Tabela 4.12**. Vale ressaltar que o movimento complexo de uma molécula de água no espaço tridimensional (uma molécula em fase gasosa frequentemente irá girar simultaneamente e fará movimentos de translação enquanto vibra) poderia ser descrito em termos de várias contribuições de cada um desses modos fundamentais.

TABELA 4.11 Simetria de movimentos moleculares da água

Todas as movimentações	Translação (x, y, z)	Rotação (R_x, R_y, R_z)	Vibração (modos restantes)
$3A_1$	A_1		$2A_1$
A_2		A_2	
$3B_1$	B_1	B_1	B_1
$2B_2$	B_2	B_2	

TABELA 4.12 Os modos vibracionais da água

A_1		Estiramento simétrico: mudança no momento dipolar; mais distância entre hidrogênios positivos e oxigênio negativo, <i>ativo no IV</i>
B_1		Estiramento antissimétrico: mudança no momento dipolar; mudança nas distâncias entre hidrogênios positivos e oxigênio negativo, <i>ativo no IV</i>
A_1		Curvatura simétrica: mudança no momento dipolar; ângulo entre os vetores H—O altera, <i>ativo no IV</i>

EXEMPLO 4.4

Usando as coordenadas x , y e z para cada átomo em XeF_4 , determinar a representação redutível para todos os movimentos moleculares; reduzir esta representação a seus componentes irredutíveis; e classificar essas representações em modos translacionais, rotacionais e vibracionais.

Primeiro, é útil atribuir os eixos das coordenadas x , y e z de cada átomo, como mostrado na **Figura 4.22**.

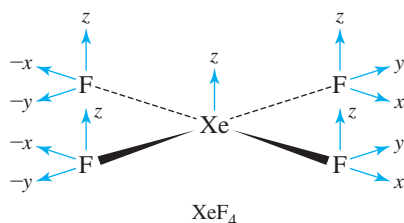


FIGURA 4.22 Eixos coordenados para XeF_4 .

É essencial reconhecer que *somente as coordenadas em átomos que não se movem quando as operações de simetria são aplicadas podem dar origem a elementos diferentes de zero ao longo das diagonais das matrizes transformação*. Por exemplo, se uma operação de simetria aplicada a XeF_4 faz com que todos os átomos de F alterem sua posição, estes átomos não podem dar origem a elementos na diagonal. Assim eles podem ser ignorados; apenas as coordenadas de Xe precisam ser consideradas.

Além disso: Se uma operação de simetria deixa a direção de uma coordenada inalterada, atribui a ela um caractere 1 na diagonal.

Por exemplo, a operação de identidade de XeF_4 deixa as coordenadas x , y e z inalteradas; cada uma delas tem um elemento diagonal de 1 para cada átomo.

$$\begin{array}{ccc} x \longrightarrow x & y \longrightarrow y & z \longrightarrow z \\ 1 & 1 & 1 \end{array}$$

Se uma operação de simetria inverte a direção de uma coordenada, isso corresponde a um elemento diagonal -1 .

A operação σ_h em XeF_4 inverte a direção do eixo z para cada átomo.

$$\begin{array}{ccc} z \longrightarrow -z \\ -1 \end{array}$$

Se uma operação de simetria transforma uma coordenada em outra, isso atribui um elemento diagonal igual a zero.

Se XeF_4 é girada sobre seus eixos C_4 , as coordenadas x e y de Xe são trocadas. Elas contribuem com zero para o caractere.

Examinar cada uma das operações de simetria D_{4h} por sua vez gera a seguinte representação redutível para todos os movimentos moleculares de XeF_4 :

D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
σ	15	1	-1	-3	-1	-3	-1	5	3	1

O caractere sob E indica que há quinze movimentos possíveis a serem considerados. Pelo procedimento ilustrado no exemplo anterior, esta representação é reduzida para

$$\Gamma = A_{1g} + A_{2g} + B_{1g} + B_{2g} + E_g + 2A_{2u} + B_{2u} + 3E_u$$

Estas podem ser classificadas como segue:

Movimento de translação. É o movimento através do espaço com componentes x , y e z . As representações irredutíveis de acordo com esses componentes recebem rótulos x , y e z no lado direito da tabela de caracteres D_{4h} : A_{2u} (correspondente a z) e E_u (duplamente degenerado, correspondente a x e y juntos). Esses três movimentos podem ser representados como mostrado na **Figura 4.23**.

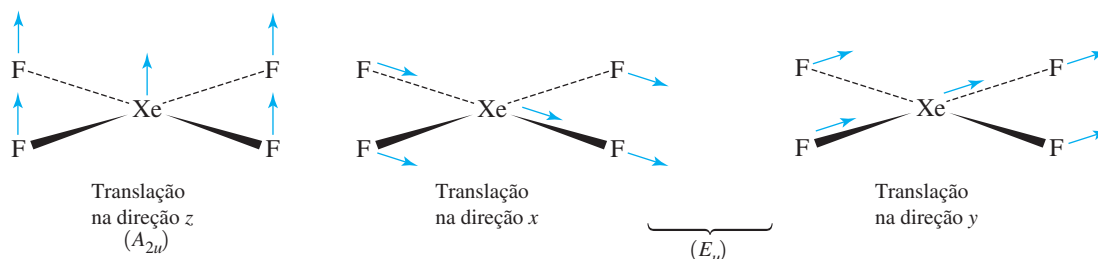


FIGURA 4.23 Modos translacionais de XeF_4 .

Movimento rotacional. Este tipo de movimento pode ser fatorado em rotação sobre os eixos x , y e z mutuamente ortogonais. As expressões correspondentes na tabela de caracteres são R_x , R_y e R_z , que representam a rotação sobre estes três eixos, respectivamente. As representações irredutíveis são A_{2g} (R_z , rotação sobre o eixo z) e E_g ((R_x, R_y) , rotações duplamente degeneradas sobre os eixos x e y) como mostrado na **Figura 4.24**.

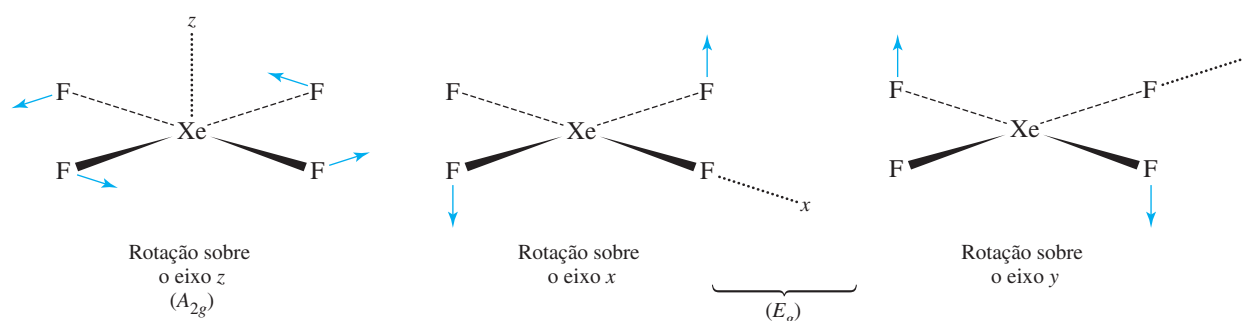


FIGURA 4.24 Modos rotacionais de XeF_4 .

Movimento vibracional. Os nove movimentos restantes (total de $15 - 3$ translações $- 3$ rotações) são vibracionais. Eles envolvem mudanças nos comprimentos de ligação e ângulos e movimentos dentro e fora do plano molecular. Por exemplo, o estiramento simétrico de todas as quatro ligações $\text{Xe}-\text{F}$ correspondem à representação irredutível A_{1g} , o estiramento simétrico das ligações opostas corresponde a B_{1g} , e a abertura simultânea dos ângulos de ligações opostas corresponde a B_{2g} conforme mostrado na **Figura 4.25**.

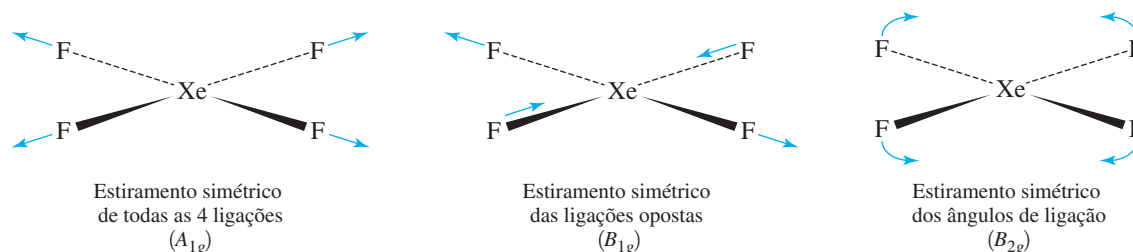


FIGURA 4.25 Modos vibracionais selecionados de XeF_4 .

TABELA 4.13 Simetria de movimentos moleculares de XeF₄

Γ (todos os modos)	Translação	Rotação	Vibração
A_{1g}			A_{1g}
A_{2g}		A_{2g}	
B_{1g}			B_{1g}
B_{2g}			B_{2g}
E_g		E_g	
$2A_{2u}$	A_{2u}		A_{2u}
B_{2u}			B_{2u}
$3E_u$	E_u		$2E_u$
Total	15	3	9

A **Tabela 4.13** resume a classificação das representações irreduzíveis de acordo com a modalidade.

EXERCÍCIO 4.9 Usando as coordenadas x , y e z para cada átomo em N₂O₄, que é planar e tem uma ligação nitrogênio-nitrogênio, determine a representação redutível para todos os movimentos moleculares. Reduza esta representação a seus componentes irreduzíveis e classifique essas representações em modos translacionais, rotacionais e vibracionais.

EXEMPLO 4.5

Reduza as seguintes representações de suas representações irreduzíveis no grupo de pontos indicado (consulte as tabelas de caracteres no Apêndice C):

C_{2h}	E	C_2	i	σ_h
Γ	4	0	2	2

SOLUÇÃO

$$n_{A_g} = \frac{1}{4}[(1)(4)(1) + (1)(0)(1) + (1)(2)(1) + (1)(2)(1)] = 2$$

$$n_{B_g} = \frac{1}{4}[(1)(4)(1) + (1)(0)(-1) + (1)(2)(1) + (1)(2)(-1)] = 1$$

$$n_{A_u} = \frac{1}{4}[(1)(4)(1) + (1)(0)(1) + (1)(2)(-1) + (1)(2)(-1)] = 0$$

$$n_{B_u} = \frac{1}{4}[(1)(4)(1) + (1)(0)(-1) + (1)(2)(-1) + (1)(2)(1)] = 1$$

$$\text{Portanto, } \Gamma = 2A_g + B_g + B_u.$$

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
Γ	6	3	-2

SOLUÇÃO

$$n_{A_1} = \frac{1}{6}[(1)(6)(1) + (2)(3)(1) + (3)(-2)(1)] = 1$$

$$n_{A_2} = \frac{1}{6}[(1)(6)(1) + (2)(3)(1) + (3)(-2)(-1)] = 3$$

$$n_E = \frac{1}{6}[(1)(6)(2) + (2)(3)(-1) + (3)(-2)(0)] = 1$$

$$\text{Portanto, } \Gamma = A_1 + 3A_2 + E.$$

Não se esqueça de incluir o número de operações de simetria em uma classe (coluna) da tabela de caracteres. Isso significa que o segundo termo no cálculo C_{3v} deve ser multiplicado por 2 ($2C_3$; existem duas operações nesta classe); o terceiro termo deve ser multiplicado por 3, como mostrado.

EXERCÍCIO 4.10 Reduza as seguintes representações de suas representações irreduzíveis no grupo de pontos indicado:

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
Γ_1	4	1	0	0	2

D_{2d}	E	$2S_4$	C_2	$2C_2'$	$2\sigma_d$
Γ_2	4	0	0	2	0

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
Γ_3	7	-1	-1	-1	-1

Espectro infravermelho

Uma vibração molecular é ativa no infravermelho (ou seja, a excitação do modo vibracional pode ser medida por meio de uma absorção do espectro IV) somente se resultar em uma mudança no momento dipolar da molécula. As três vibrações da molécula de água (Tabela 4.12) podem ser analisadas dessa forma para determinar seu comportamento no infravermelho.

A teoria de grupo em princípio pode dar conta da possível atividade no infravermelho de todos os modos vibracionais de uma molécula. Em termos da teoria de grupos, um modo vibracional é ativo no infravermelho se ele *corresponde a uma representação irreduzível que tem a mesma simetria (ou transforma-se) como as coordenadas cartesianas x, y ou z*, porque um movimento vibracional que desloca o centro de carga da molécula em qualquer uma das direções x, y ou z resulta numa mudança no momento dipolar. Caso contrário, o modo vibracional não é ativo no infravermelho.

EXERCÍCIO 4.11

Quais dos nove modos vibracionais de XeF_4 (Tabela 4.13) são ativos no infravermelho?

EXERCÍCIO 4.12

A análise das coordenadas x, y e z de cada átomo em NH_3 dá a seguinte representação:

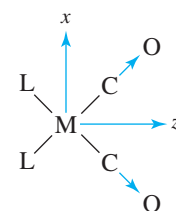
C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
Γ	12	0	2

- Reduza Γ para suas representações irreduzíveis.
- Classifique as representações irreduzíveis nos modos translacionais, rotacionais e vibracionais.
- Mostre que o número total de graus de liberdade = $3N$.
- Quais modos vibracionais são ativos no infravermelhos?

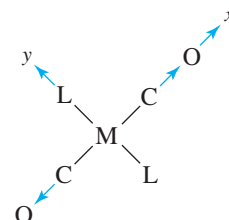
Modos vibracionais selecionados

Muitas vezes é útil considerar um determinado modo de vibração para um composto. Por exemplo, informações úteis muitas vezes podem ser obtidas a partir das bandas de estiramento C—O em espectros de infravermelhos de complexos metálicos contendo ligantes CO (carbonila). O exemplo a seguir de complexos quadrado-planares *cis*- e *trans*-dicarbonila mostra o procedimento.

Para esses complexos,^{IX} um espectro IV de rotina pode distinguir se uma amostra é *cis*- ou *trans*- $\text{ML}_2(\text{CO})_2$; o número de bandas de estiramento C—O é determinado pela geometria do complexo (**Figura 4.26**).



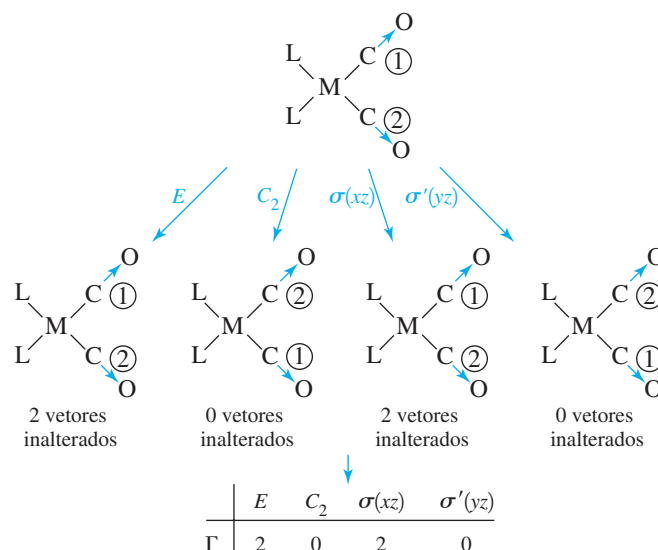
Complexo *cis*-dicarbonila



Complexo *trans*-dicarbonila

FIGURA 4.26 Vibrações de estiramento da carbonila de complexos planares quadrados *cis* e *trans*-dicarbonila.

^{IX} M representa qualquer metal, e L, qualquer ligante diferente de CO nestas fórmulas.

FIGURA 4.27 Operações de simetria e caracteres para cis-ML₂(CO)₂.

cis-ML₂(CO)₂, grupo de pontos C_{2v}. O eixo principal (C₂) é o eixo z, com o plano xz atribuído como o plano da molécula. Possíveis movimentos de estiramento C—O são mostrados pelas setas na Figura 4.27. Esses vetores são usados para criar a representação redutível que segue, usando as operações de simetria do grupo de pontos C_{2v}. Uma ligação C—O vai transformar-se com um caractere 1 se permanecer inalterada pelas operações de simetria e com um caractere 0 se for alterada. Essas operações e seus caracteres são mostrados na Figura 4.27. Ambos os estiramentos são inalterados na operação de identidade e na reflexão através do plano da molécula, assim cada um contribui com 1 para o caractere, para um total de 2 para cada operação. Ambos os vetores se movem para novos locais em rotação ou reflexão perpendicular ao plano da molécula, portanto, estes dois caracteres são 0.

A representação redutível Γ é reduzida para A₁ + B₁:

C _{2v}	E	C ₂	σ _v (xz)	σ _v '(yz)		
Γ	2	0	2	0		
A ₁	1	1	1	1	z	x ² , y ² , z ²
B ₁	1	-1	1	-1	x, R _y	xz

A₁ é uma representação irreduzível apropriada para uma banda de IV ativa, porque se transforma (tem simetria de) na coordenada cartesiana z. Além disso, o modo vibracional que corresponde a B₁ deve ser ativo no IV, porque se transforma na coordenada cartesiana x.

Em resumo, existem dois modos vibracionais para o estiramento C—O, um tendo simetria A₁ e um simetria B₁. Ambos os modos são ativos no IV e, portanto, esperamos ver dois estiramentos C—O no IV. Isso pressupõe que os estiramentos de C—O não sejam suficientemente semelhantes em energia para se sobreporem no espectro infravermelho.

trans-ML₂(CO)₂, grupo de pontos D_{2h}. O eixo principal, C₂, é novamente escolhido como o eixo z, o que torna o plano xy como o plano da molécula. Usando a operação de simetria do grupo de pontos D_{2h}, obtemos uma representação redutível para os estiramentos de C—O que se reduzem para A_g + B_{3u}:

D _{2h}	E	C ₂ (z)	C ₂ (y)	C ₂ (x)	i	σ(xy)	σ(xz)	σ(yz)	
Γ	2	0	0	2	0	2	2	0	
A _g	1	1	1	1	1	1	1	1	x ² , y ² , z ²
B _{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	x

O modo vibracional de simetria A_g não é ativo no IV, porque não tem a mesma simetria que uma coordenada cartesiana x , y ou z (este é o estiramento simétrico inativo no IV). O modo de simetria B_{3u} , por outro lado, é ativo no IV, porque tem a mesma simetria que x .

Em resumo, existem dois modos vibracionais para o estiramento C—O, um tendo a mesma simetria que A_g e um a mesma simetria que B_{3u} . O modo A_g é inativo no IV (não tem a simetria de x , y ou z); o modo B_{3u} é ativo no IV (tem a simetria de x). Portanto, esperamos ver um estiramento C—O no IV.

Assim, é possível distinguir o $ML_2(CO)_2$ *cis* e *trans*, pela análise de um espectro de IV. Se uma banda de estiramento C—O aparece, a molécula é *trans*; se duas bandas aparecem, a molécula é *cis*. Uma distinção significativa pode ser feita por uma medida muito simples.

EXEMPLO 4.6

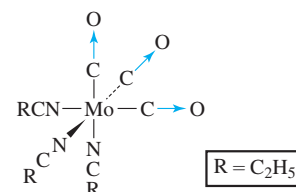
Determine o número de modos de estiramento ativos no IV de CO para *fac*- $Mo(CO)_3(CH_3CH_2CN)_3$, como mostrado na margem.

Esta molécula tem simetria C_{3v} . As operações a serem consideradas são E , C_3 e σ_v . E deixa os três vetores de ligação inalterados, atribuindo um caractere 3. C_3 movimenta todos os três vetores, atribuindo um caractere 0. Cada plano σ_v passa através de um dos grupos CO, deixando-o inalterado, mesmo intercambiando os outros dois. O caractere resultante é 1.

A representação a ser reduzida, portanto, é a seguinte:

E	$2C_3$	$3\sigma_v$
3	0	1

Isso é reduzido para $A_1 + E$. A_1 tem a mesma simetria que as coordenadas cartesianas z e, portanto, é ativo no IV. E tem a mesma simetria que as coordenadas x e y juntas e também é ativo no IV. Representa um par de vibrações degeneradas, que aparecem como uma banda de absorção, como mostrado na Figura 4.28. As absorções infravermelhas associadas com as ligações específicas são comumente designadas $\nu(XY)$, onde XY é a ligação que contribui mais significativamente para os modos vibracionais responsáveis pelas absorções. Na Figura 4.28, o espectro de $\nu(CO)$ apresenta absorções em 1920 e 1790 cm^{-1} .



EXERCÍCIO 4.13 Determine o número de modos de estiramento ativos no IV de C—O para $Mn(CO)_5Cl$.

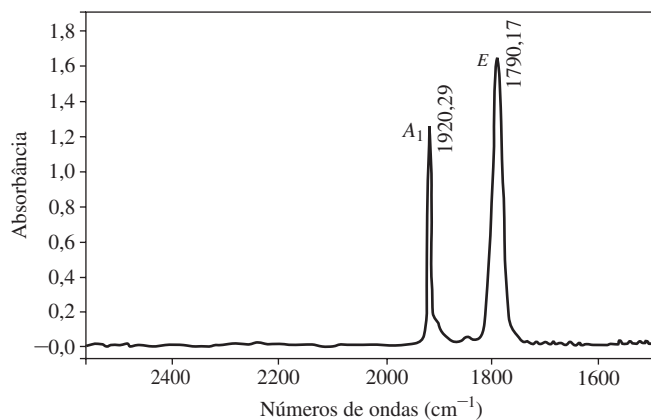


FIGURA 4.28 Espectro infravermelho de *fac*- $Mo(CO)_3(CH_3CH_2CN)_3$.

Espectroscopia de Raman

Esse método espectroscópico usa uma abordagem diferente para observar as vibrações moleculares. Em vez de observar diretamente a absorção de radiação infravermelha como na espectroscopia de infravermelho, na espectroscopia Raman uma maior energia de radiação, normalmente de um *laser*, excita as moléculas para estados eletrônicos mais elevados, imaginados como estados “virtuais” de curta duração. A radiação que se dispersa do decaimento desses estados excitados para os vários estados vibracionais fornecendo informações sobre os níveis de energia vibracionais que são complementares às informações obtidas a partir da espectroscopia IV. Em geral, uma vibração pode dar origem a uma linha em um espectro de Raman se isso provocar uma mudança na polarização.^X A partir de um ponto de vista de simetria, os modos vibracionais são Raman ativos se estas correspondem as simetrias das funções xy , xz , yz , x^2 , y^2 ou z^2 ou uma combinação linear de qualquer uma destas. Se as vibrações coincidem com estas funções, elas também ocorrem com uma mudança na polarização. Essas funções estão entre as comumente listadas nas tabelas dos caracteres. Em alguns casos – quando as vibrações moleculares correspondem a ambas estas funções e x , y ou z – as vibrações moleculares podem ser IV e Raman ativas.

EXEMPLO 4.7

A espectroscopia vibracional tem desempenhado um papel importante no apoio à estrutura tetraédrica do XeO_4 altamente explosivo. A espectroscopia Raman mostrou duas bandas na região esperada para vibrações de estiramento $\text{Xe}=\text{O}$, a 776 e 878 cm^{-1} .¹ Essa informação é consistente com a estrutura proposta para T_d ?

Para resolver essa questão, precisamos mais uma vez criar uma representação, desta vez usando o estiramento $\text{Xe}=\text{O}$ como base no grupo de pontos T_d . A representação resultante é

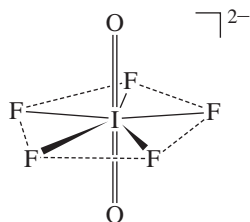
	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
Γ	4	1	0	0	2

Ela é reduzida para $A_1 + T_2$:

	A_1	T_2	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
A_1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2 + z^2$
T_2	3	0	-1	-1	1	(x, y, z)	(xy, xz, yz)

Ambas as representações A_1 e T_2 correspondem às funções necessárias para a atividade Raman. A presença dessas duas bandas é compatível com a simetria T_d proposta.

EXERCÍCIO 4.14 A espectroscopia vibracional tem desempenhado um papel importante no apoio a estrutura bipirâmide pentagonal do íon $\text{IO}_2\text{F}_5^{2-}$.² A espectroscopia Raman do sal tetrametilamônio deste íon mostra uma absorção única na região esperada para as vibrações de estiramento $\text{I}=\text{O}$, em 789 cm^{-1} . Uma banda de Raman única é compatível com a orientação *trans* proposta para os átomos de oxigênio?



^X Para mais detalhes, consulte D. J. Willock, *Molecular Symmetry*, John Wiley & Sons, Chichester, UK, 2009, pp. 177–184.

Referências

1. M. Gerken, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 198.
2. J. A. Boatz, K. O. Christe, D. A. Dixon, B. A. Fir, M. Ger-

ken, R. Z. Gnann, H. P. A. Mercier, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 5282.

Referências gerais

Existem vários livros úteis sobre simetria molecular e suas aplicações. Bons exemplos são D. J. Willock, *Molecular Symmetry*, John Wiley & Sons, Chichester, UK, 2009; F. A. Cotton, *Chemical Applications of Group Theory*, 3rd ed., John Wiley & Sons, New York, 1990; S. F. A. Kettle, *Symmetry and Structure: Readable Group Theory for Chemists*, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, 1995; e I. Hargittai e M. Hargittai, *Symmetry Through the Eyes of a Chemist*,

2nd ed., Plenum Press, New York, 1995. Os dois últimos fornecem também informações sobre grupos espaciais usados em simetria de estado sólido, e todos dão uma introdução relativamente suave aos princípios matemáticos deste tema. Para uma explicação das situações que envolvem números complexos nas tabelas de caracteres, consulte S. F. A. Kettle, *J. Chem. Educ.*, **2009**, *86*, 634.

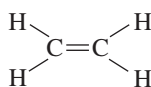
Problemas

4.1 Determine os grupos de pontos para

- a. Etano (conformação alternada)
- b. Etano (conformação eclipsada)
- c. Cloroetano (conformação alternada)
- d. 1,2-dicloroetano (conformação *anti* alternada)

4.2 Determine os grupos de pontos para

- a. Etileno
- b. Cloroetileno
- c. Os possíveis isômeros do dicloroetileno

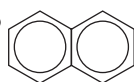


4.3 Determine os grupos de pontos para

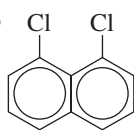
- a. Acetileno
- b. $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{F}$
- c. $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$
- d. $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl}$
- e. $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph}$ (Ph = fenil)

4.4 Determine os grupos de pontos para

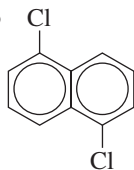
- a. Naftaleno



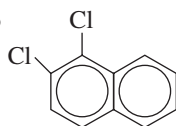
- b. 1,8-dicloronaftaleno



- c. 1,5-dicloronaftaleno

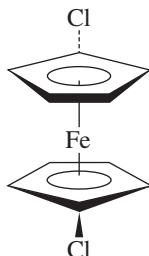


- d. 1,2-dicloronaftaleno

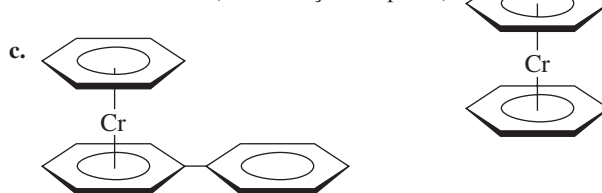


4.5 Determine os grupos de pontos para

- a. 1,1'-dicloroferroceno



- b. Dibenzenocromo (conformação eclipsada)



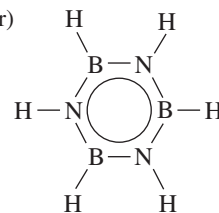
- d. H_3O^+

- e. O_2F_2

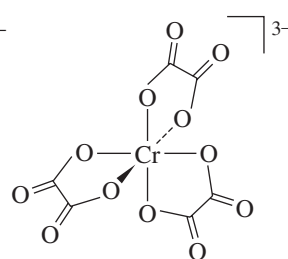
- f. Formaldeído, H_2CO

- g. S_8 (anel enrugado)

- h. Borazina (planar)



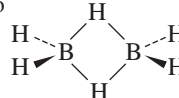
- i. $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$



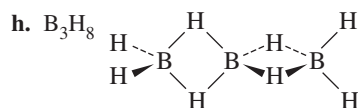
- j. Uma bola de tênis (ignorando o rótulo, mas incluindo o padrão na superfície)

4.6 Determine os grupos de pontos para

- a. Cicloexano (conformação cadeira)
- b. Tetracloroaleno $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$
- c. SO_4^{2-}
- d. Um floco de neve
- e. Diborano



- f. Os possíveis isômeros do tribromobenzeno
 g. Um tetraedro inscrito em um cubo no qual cantos alternados do cubo também sejam cantos do tetraedro.



- i. Uma borboleta rabo de andorinha da montanha (*mountain swallowtail butterfly*).
 j. A ponte Golden Gate, em San Francisco, CA, EUA
- 4.7 Determine os grupos de pontos para
- Uma folha de papel sulfite
 - Um frasco de Erlenmeyer (sem rótulo)
 - Um parafuso
 - O número 96
 - Cinco exemplos de objetos do cotidiano; selecione itens de cinco grupos de pontos diferentes
 - Óculos, supondo que as lentes sejam de mesmo grau
 - Uma estrela de cinco pontas
 - Um garfo comum
 - Wilkins Micawber, personagem de *David Copperfield*, que usava um monóculo
 - Uma arruela de metal
- 4.8 Determine os grupos de pontos para
- Uma pista de corrida oval plana
 - Um jack (brinquedo infantil)



- c. As duas mãos de uma pessoa juntas, palma com palma
 d. Uma toalha retangular, azul na frente e branca atrás
 e. Um lápis hexagonal com uma borracha redonda
 f. O símbolo de reciclagem, tridimensional



- g. Um arabesco

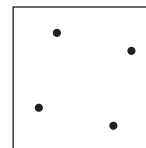
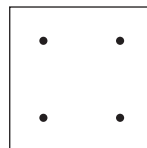


- h. Um guarda-chuva aberto, oito varetas, com cabo reto
 i. Um palito de dente redondo
 j. Um tetraedro com uma face verde, as outras vermelhas
- 4.9 Determine os grupos de pontos para
- Um prisma triangular
 - Um sinal de adição
 - Uma camiseta com a letra T na frente

- d. Um conjunto de três lâminas de turbina de vento
 e. Naipes de espadas (como em um baralho de cartas)
 f. Uma estrela-do-mar



- g. A escultura Flying Mercury, de Giambologna, exposta no Museu do Louvre, em Paris, França
 h. Um octaedro com uma face azul, as outras amarelas
 i. Um bambolê
 j. Uma mola espiral
- 4.10 Determine os grupos de pontos para os exemplos de simetria na Figura 4.1.
- 4.11 Determine os grupos dos pontos das moléculas nos seguintes problemas do final do Capítulo 3:
- Problema 3.40
 - Problema 3.41
- 4.12 Determine o grupo de pontos das moléculas e íons na
- Figura 3.8
 - Figura 3.15
- 4.13 Determine os grupos de pontos dos seguintes orbitais atômicos, incluindo os sinais nos lóbulos orbitais:
- p_x
 - d_{xy}
 - $d_{x^2-y^2}$
 - d_{z^2}
 - f_{xyz}
- 4.14 a. Mostre que um cubo tem os mesmos elementos de simetria que um octaedro.
 b. Suponha que um cubo tenha quatro pontos, dispostos em um quadrado em cada face, como mostrado. Qual é o grupo de pontos?
 c. Suponha que este conjunto de pontos seja girado 10° em sentido horário em cada face. Qual será agora o grupo de pontos?



- 4.15 Suponha que um octaedro possa ter faces amarelas ou azuis.
- Quais grupos de pontos são possíveis se exatamente duas faces forem azuis?
 - Quais grupos de pontos são possíveis se exatamente três faces forem azuis?
 - Agora suponha que as faces tenham quatro cores diferentes. Qual é o grupo de pontos se pares de faces opostas tiverem cores idênticas?
- 4.16 Quais grupos de ponto são representados pelos símbolos de elementos químicos?
- 4.17 O beisebol é um jogo maravilhoso, principalmente para alguém interessado em simetria. Onde mais se pode assistir a um bateador andar de um círculo de simetria **a** para a

base retangular do batedor de simetria **b**, ajustar um boné de simetria **c** (tem OO na frente, do time Oxigênios da cidade de Ozona), balançar um taco de simetria **d** (ignorando o rótulo e a granulação da madeira) por meio de um *home plate* de simetria **e** em uma bola de beisebol que tem simetria **f** (também ignorando o rótulo) que foi acionada por um arremessador de simetria quiral **g**, batendo em uma bola imponente que salta para fora do muro e corre ao redor das bases, somente para chegar na *home plate* por um árbitro que pode não ter qualquer apreço por simetria.

4.18 Determine os grupos de pontos para as seguintes bandeiras ou partes de bandeiras. Você precisará procurar as imagens das bandeiras não mostradas aqui.

a. Botswana



b. Finlândia



c. Honduras



d. Estrelas na bandeira da Micronésia



e. Desenho central na bandeira da Etiópia:

f. Turquia

g. Japão

h. Suíça

i. Reino Unido (atenção!)



4.19 Prepare um fluxograma de representação, de acordo com o formato da Tabela 4.8 para SNF_3 .

4.20 Para *trans*-1,2-dicloroetileno, que tem simetria C_{2h} ,

a. Enumere todas as operações de simetria para esta molécula.

b. Escreva um conjunto de matrizes transformação que descrevam o efeito de cada operação de simetria no grupo C_{2h} em um conjunto de coordenadas x, y, z para um ponto (sua resposta deve consistir em quatro matrizes de transformação 3×3).

c. Usando os termos na diagonal, obtenha tantas representações irreduzíveis quanto possível de matrizes transformação. Você deve ser capaz de obter três representações irreduzíveis desta forma, mas duas serão repetidas. Você pode conferir seus resultados usando a tabela de caracteres C_{2h} .

d. Usando a tabela de caracteres C_{2h} , verifique se as representações irreduzíveis são mutuamente ortogonais.

4.21 Etileno tem simetria D_{2h} .

a. Enumere todas as operações de simetria para o etileno.

b. Escreva uma matriz de transformação para cada simetria que descreva o efeito de cada operação de um ponto nas coordenadas x, y, z .

c. Usando os caracteres de suas matrizes transformação, obtenha uma representação redutível.

d. Usando os elementos diagonais de suas matrizes, obtenha três das representações irreduzíveis D_{2h} .

e. Mostre que suas representações irreduzíveis são mutuamente ortogonais.

4.22 Usando a tabela de caracteres D_{2d} ,

a. Determine a ordem do grupo.

b. Verifique se a representação irreduzível E é ortogonal a cada uma das outras representações irreduzíveis.

c. Para cada uma das representações irreduzíveis, verifique se a soma dos quadrados dos caracteres é igual à ordem do grupo.

d. Reduza as seguintes representações a suas representações irreduzíveis componentes:

D_{2d}	E	$2S_4$	C_2	$2C_2'$	$2\sigma_d$
Γ_1	6	0	2	2	2
Γ_2	6	4	6	2	0

4.23 Reduza as seguintes representações a suas representações irreduzíveis:

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
Γ_1	6	3	2
Γ_2	5	-1	-1

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
Γ	6	0	0	2	2	0	0	0	4	2

4.24 Para simetria D_{4h} use esboços para mostrar que os orbitais d_{xy} têm simetria B_{2g} e que os orbitais $d_{x^2-y^2}$ têm simetria B_{1g} . (Dica: você talvez ache útil escolher uma molécula que tenha simetria D_{4h} como referência para as operações do grupo de pontos D_{4h} . Observe como os sinais nos lóbulos orbitais mudam à medida que são aplicadas as operações de simetria).

4.25 Quais itens nos Problemas 4.5 até 4.9 são quirais? Enumere três itens *não* citados neste capítulo que sejam quirais.

4.26 $XeOF_4$ tem uma das estruturas mais interessantes entre os composto de gases nobres. Com base em sua simetria,

a. Obtenha uma representação baseada em todos os movimentos dos átomos em $XeOF_4$.

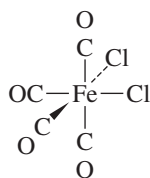
b. Reduza essa representação para suas representações irreduzíveis componentes.

- c. Classifique essas representações, indicando quais são para o movimento translacional, rotacional e vibracional.
- d. Determine a representação irreduzível correspondente à vibração de estiramento xenônio-oxigênio. Essa vibração é ativa no IV?

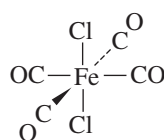
4.27 Repita o procedimento do problema anterior, partes de a até c, para a molécula de SF_6 e determine quais modos vibracionais são ativos no IV.

4.28 Para as moléculas seguintes, determine o número de vibrações de estiramento C—O que são ativas no IV:

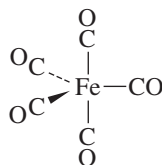
a.



b.

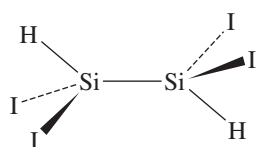


c. $\text{Fe}(\text{CO})_5$



4.29 Repita o Problema 4.28 para determinar o número de vibrações de estiramento C—O que são ativas no Raman.

4.30. A estrutura de 1,1,2,2-tetraiododissilano é mostrada aqui. (Fonte: T. H. Johansen, K. Hassler, G. Tekautz, K. Hagen, J. Mol. Struct., **2001**, 598, 171.)



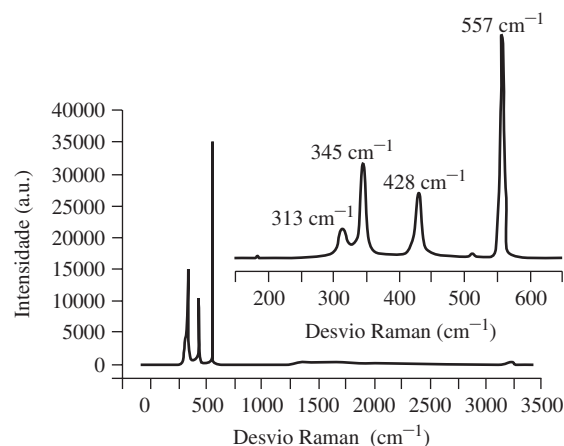
- a. Qual é o grupo do pontos desta molécula?
- b. Preveja o número de vibrações de estiramento Si—I que são ativas no IV.
- c. Preveja o número de vibrações de estiramento Si—I que são Raman ativas.

4.31 Tanto isômeros *cis* quanto *trans* de IO_2F_4^- foram observados. Os espectros IV podem diferenciar os dois? Explique, apoiando sua resposta na teoria de grupo. (Fonte: K. O. Christe, R. D. Wilson, C. J. Schack, Inorg. Chem., **1981**, 20, 2104.)

4.32 O fósforo elementar branco consiste em moléculas de P_4 tetraédricas e é uma importante fonte de fósforo para a síntese. Em contraste, As_4 tetraédrico (arsênio amarelo) é instável e decompõe-se para um As cinza alotrópico com uma estrutura de folha. No entanto, AsP_3 , anteriormente apenas observado em alta temperatura em fase gasosa, tem sido isolado à temperatura ambiente como um branco sólido, onde um átomo As substitui um vértice do tetraedro.

- a. O espectro de Raman de AsP_3 , mostrado a seguir, apresenta quatro absorções. É compatível com a estrutura proposta?

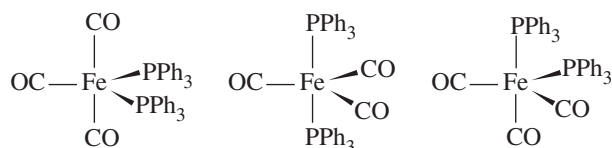
(Facile Synthesis of AsP_3 , Brandi M. Cossairt, Mariam-Céline Diawara, Christopher C. Cummins. ©2009. The American Association for the Advancement of Science. Reproduzido com permissão de AAAS.)



- b. Se As_2P_2 fosse isolado como uma substância pura, quantas absorções de Raman seriam esperadas? (Fonte: B. M. Cossairt, C. C. Cummins, J. Am. Chem. Soc. **2009**, 131, 15501.)
- c. Uma amostra pura de P_4 poderia ser diferenciada de AsP_3 puro simplesmente com base no número de absorções de Raman? Explique sua resposta.

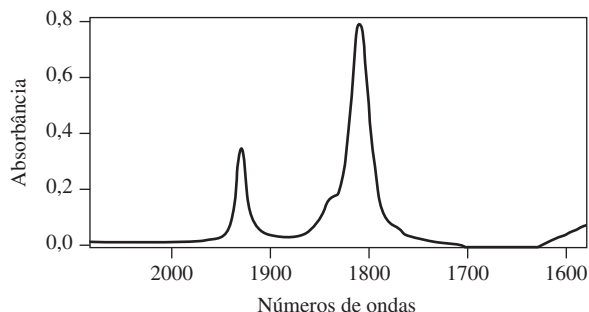
4.33 Complexos da fórmula geral $\text{Fe}(\text{CO})_{5-x}(\text{PR}_3)_x$ são conhecidos há muito tempo. O $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ bimetalíco reage com trifenilfosfina em éter dietílico sob refluxo para produzir um produto monossustituído $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)$ que exibe absorções $\nu(\text{CO})$ em 2051, 1978 e 1945 cm^{-1} em hexano. (N. J. Farrer, R. McDonald, J. S. McIndoe, Dalton Trans., **2006**, 4570.) Esses dados podem ser usados para estabelecer inequivocamente se o ligante PPh_3 está ligado a um sítio axial ou equatorial neste complexo trigonal bipiramidal? Justifique sua decisão, determinando o número de modos de estiramento CO que sejam ativos no IV para esses isômeros.

4.34 Dissustituído $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$ ($\nu(\text{CO})$: 1883 cm^{-1} ; M. O. Albers, N. J. Coville, T. V. Ashworth, E. J. Singleton, Organomet. Chem., **1981**, 217, 385) também é formado na reação descrita no Problema 4.33. Qual das seguintes geometrias moleculares é justificada por esse espectro? Justifique sua decisão, determinando o número de modos de estiramento CO que sejam ativos no IV para esses isômeros. O que R. L. Keiter, E. A. Keiter, K. H. Hecker, C. A. Boecker, Organometallics **1988**, 7, 2466 indicam sobre a infalibilidade da previsão espectroscópica por infravermelho do modo de estiramento CO do grupo teórico no caso de $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$?



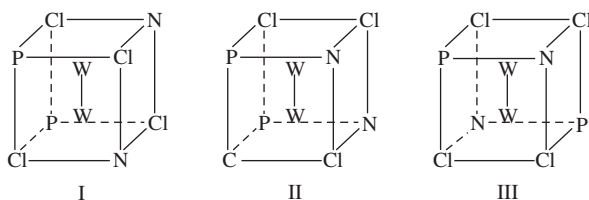
4.35 A reação de $[\text{Ti}(\text{CO})_6]^{2-}$ e clorotrifetilmetano, Ph_3CCl , resulta na oxidação rápida de $[\text{Ti}(\text{CO})_6]^{2-}$ produzindo um complexo tetracarbonil tritilitânio (P. J. Fischer, K. A. Ahrendt, V. G. Young, Jr., J. E. Ellis, Organometallics, **1998**, 17, 13). Com

base no espectro de IV 1932, 1810 cm^{-1}) obtido em solução de tetra-hidrofurano, mostrada a seguir, espera-se que este complexo exiba um arranjo quadrado planar ou quadrado piramidal dos quatro ligantes CO ligados ao titânio? O espectro exclui alguma dessas possíveis geometrias?



4.36 Uma reação relacionada ao descrito no Problema 4.34, no qual $\text{cis-Mo(CO)}_4(\text{POPh}_3)_2$ sofre um rearranjo para $\text{trans-Mo(CO)}_4(\text{POPh}_3)_2$, foi sondado mecanisticamente (D. J. Darensbourg, J. R. Andretta, S. M. Stranahan, J. H. Reibenspies, *Organometallics* **2007**, 26, 6832). Quando esta reação é conduzida sob uma atmosfera de monóxido de carbono, a isomerização cis/trans não ocorre. Em vez disso, forma-se um novo complexo $\nu(\text{CO})$ (hexano): 2085, 2000 (muito fraco), 1972, 1967 cm^{-1}) (D. J. Darensbourg, T. L. Brown, *Inorg. Chem.* **1968**, 7, 959). Proponha a fórmula deste complexo carbonil de Mo compatível com os dados de $\nu(\text{CO})$ do espectro de IV. Justifique sua resposta, determinando o número esperado de modos de estiramento de CO para comparação com o espectro publicado.

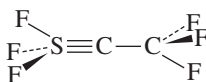
4.37 Três isômeros de $\text{W}_2\text{Cl}_4(\text{NHEt})_2(\text{PMe}_3)_2$ já foram relatados. Estes isômeros têm as estruturas do núcleo mostradas aqui. Determine os grupos de pontos para cada um deles. (Fonte: F. A. Cotton, E. V. Dikarev, W.-Y. Wong, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 2670.)



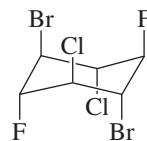
4.38 Derivados do metano podem ser obtidos por meio da substituição de um ou mais átomos de hidrogênio por outros átomos, como F, Cl ou Br. Suponha que você tivesse um suprimento de metano e os produtos químicos e equipamentos necessários para produzir derivados do metano contendo todas as combinações possíveis dos elementos H, F, Cl e Br. Quais seriam os grupos de pontos das moléculas que você poderia fazer? Existem muitas moléculas possíveis, e elas podem ser dispostas em cinco conjuntos para atribuição de grupos de pontos.

4.39 Determine os grupos de pontos das seguintes moléculas:

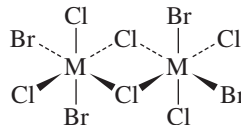
a. F_3SCCF_3 , com uma tripla ligação S—C



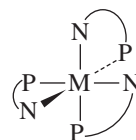
b. $\text{C}_6\text{H}_6\text{F}_2\text{Cl}_2\text{Br}_2$, um derivado do cicloexano, em uma conformação de cadeira



c. $\text{M}_2\text{Cl}_6\text{Br}_4$, onde M é um átomo de metal

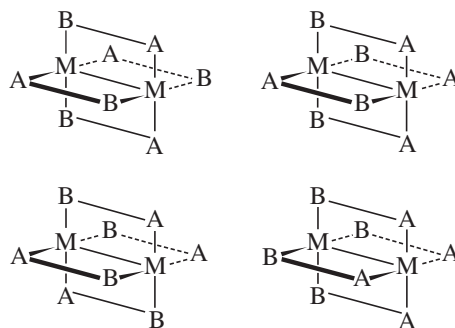


d. $\text{M}(\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{PH}_2)_3$, considerando os anéis de $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{PH}_2$ como planares



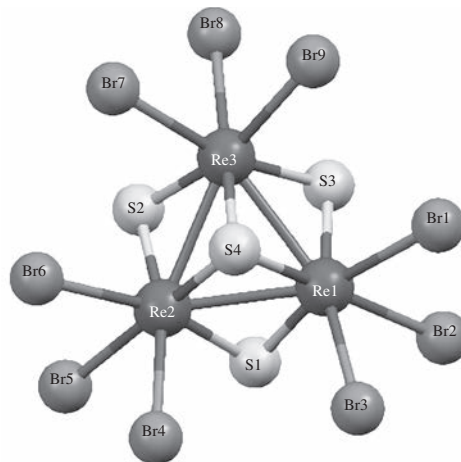
e. PCl_2F_3 (o isômero mais provável)

4.40 Atribua os grupos de pontos das quatro estruturas possíveis para ligantes bidentados assimétricos fazendo pontes em dois metais em um arranjo de “rodas de pás”: (Fonte: Y. Ke, D. J. Collins, H. Zhou, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 4154.)

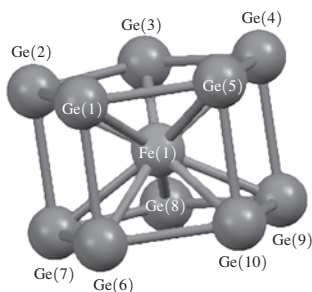


4.41 Determine os grupos de pontos das seguintes moléculas:

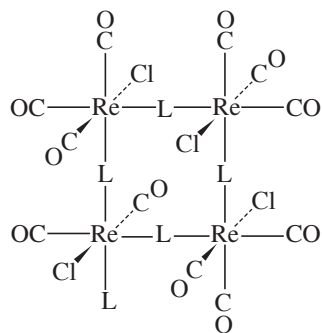
a. O ânion cluster $[\text{Re}_3(\mu\text{-S})(\mu\text{-S}_3\text{Br}_9)]^{2-}$ (Fonte: H. Sakamoto, Y. Watanabe, T. Sato, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 4578.)



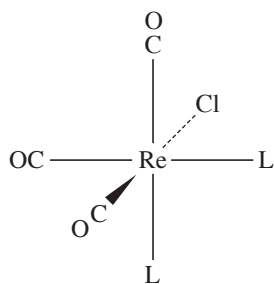
- b. O ânion cluster $[\text{Fe}@\text{Ga}_{10}]^{3-}$ (Fonte: B. Zhou, M. S. Denning, D. L. Kays, J. M. Goicoechea, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 2802.)



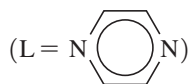
- c. As estruturas “canto” e “quadrado”: (Fonte: W. H. Otto, M. H. Keefe, K. E. Splan, J. T. Hupp, C. K. Larive, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 6172.)



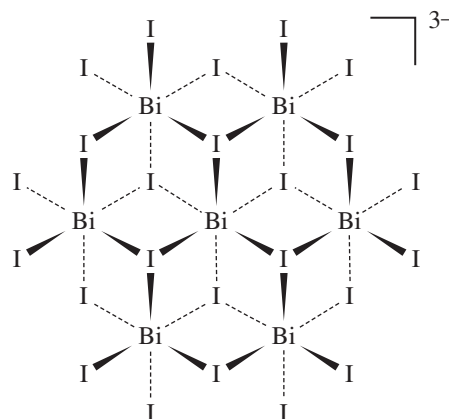
Quadrado



Vértice



- d. O íon $[\text{Bi}_7\text{I}_{24}]^{3-}$. (Fonte: K.Y. Monakhov, C. Gourlaouen, R. Pattacini, P. Braunstein, *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 1562.) Essa referência também tem representações alternativas dessa estrutura.

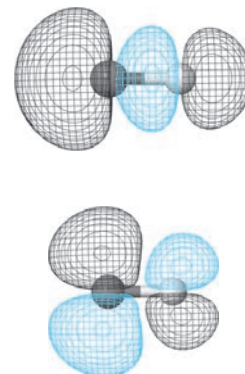


4.42 Use a internet para pesquisar moléculas com a simetria do

- Grupo de pontos I_h
- Grupo de pontos T
- Grupo de pontos I_h
- Grupo de pontos T_h

Relate as moléculas, o endereço do *site* onde você as encontrou e a estratégia de busca que usou.

Orbitais moleculares



A teoria dos orbitais moleculares usa a teoria de grupos para descrever as ligações presentes nas moléculas. Essa teoria complementa e amplia os modelos introdutórios de ligação abordados no Capítulo 3. Na teoria dos orbitais moleculares, as propriedades de simetria e as energias relativas dos orbitais atômicos determinam como esses orbitais interagem para formar orbitais moleculares. Os orbitais moleculares são, então, ocupados pelos elétrons disponíveis, de acordo com as mesmas regras usadas para os orbitais atômicos, conforme descrito nas Seções 2.2.3 e 2.2.4. A energia total dos elétrons nos orbitais moleculares é comparada com a energia total inicial de elétrons nos orbitais atômicos. Se a energia total dos elétrons nos orbitais moleculares for menor que nos orbitais atômicos, a molécula será estável em relação aos átomos separados; caso contrário, a molécula será instável e provavelmente não se formará. Primeiro, descreveremos a ligação, ou falta dela, nas primeiras dez moléculas diatômicas homonucleares (H_2 até Ne_2) e expandiremos a discussão para as moléculas diatômicas heteronucleares e para aquelas com mais de dois átomos.

Uma abordagem pictórica menos rigorosa é adequada para descrever a ligação de muitas moléculas pequenas e pode fornecer informações para descrições mais completas das ligações nas moléculas maiores. Uma abordagem mais elaborada, com base na simetria e empregando a teoria de grupos, é essencial para compreender as interações orbitais em estruturas moleculares mais complexas. Neste capítulo, descreveremos a abordagem pictórica e desenvolveremos a metodologia de simetria para casos complexos.

5.1 Formação de orbitais moleculares a partir de orbitais atômicos

Assim como para os orbitais atômicos, as equações de Schrödinger podem ser escritas para elétrons em moléculas. Soluções aproximadas para essas equações moleculares de Schrödinger podem ser construídas a partir de **combinações lineares de orbitais atômicos** (CLOA), as somas e as subtrações das funções de onda atômicas. Para moléculas diatômicas como H_2 , tais funções de onda tem a forma

$$\Psi = c_a\psi_a + c_b\psi_b$$

Onde Ψ é a função de onda molecular, ψ_a e ψ_b são funções de onda atômicas para os átomos a e b e c_a e c_b são coeficientes ajustáveis que quantificam a contribuição de cada orbital atômico para o orbital molecular. Os coeficientes podem ser iguais ou desiguais, positivos ou negativos, dependendo dos orbitais individuais e de suas energias. À medida que a distância entre dois átomos diminui, seus orbitais se sobrepõem, com uma probabilidade significativa de elétrons de ambos os átomos serem encontrados na região de sobreposição. Como resultado, formam-se **orbitais moleculares**. Os elétrons em ligações de orbitais moleculares têm uma alta probabilidade de ocupar o espaço entre os núcleos; as forças eletrostáticas entre os elétrons e os dois núcleos positivos mantêm os átomos juntos.

Três condições são essenciais para a sobreposição levar à ligação. Em primeiro lugar, a simetria dos orbitais deve ser tal que as regiões com o mesmo sinal de ψ se sobreponham. Em segundo lugar, as energias orbitais atômicas devem ser semelhantes. Quando as energias diferem muito, a variação na energia eletrônica durante a formação dos orbitais moleculares é pequena e a redução líquida da energia dos elétrons é muito pequena para uma ligação significativa. Em terceiro lugar, a distância entre os átomos deve ser suficientemente pequena para proporcionar boa sobreposição dos orbitais, mas não tão pequena a ponto de as forças repulsivas de outros elétrons ou núcleos interferirem. Quando essas três condições são satisfeitas, a energia total dos elétrons nos orbitais moleculares ocupados é mais baixa do que a energia total dos elétrons nos orbitais atômicos originais, e a molécula resultante tem uma energia total mais baixa do que a dos átomos separados.

5.1.1 Orbitais moleculares de orbitais s

Considere as interações entre dois orbitais s, como em H_2 . Por conveniência, chamaremos os átomos de uma molécula diatômica a e b , então as funções de onda orbitais atômicas são $\psi(1s_a)$ e $\psi(1s_b)$. Podemos visualizar os dois átomos se aproximando um do outro, até que suas nuvens eletrônicas se sobreponham e mesquem em grandes nuvens moleculares eletrônicas. Os orbitais moleculares resultantes são combinações lineares dos orbitais atômicos, a soma dos dois orbitais e a diferença entre eles.

Em termos gerais

para H_2

$$\Psi(\sigma) = N[c_a\psi(1s_a) + c_b\psi(1s_b)] = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi(1s_a) + \psi(1s_b)](H_a + H_b)$$

$$\text{e } \Psi(\sigma^*) = N[c_a\psi(1s_a) - c_b\psi(1s_b)] = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi(1s_a) - \psi(1s_b)](H_a - H_b)$$

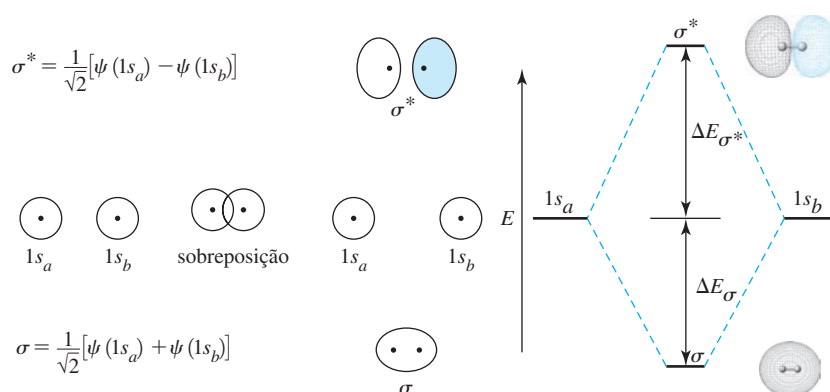
onde

N = fator de normalização, $\int \Psi\Psi^* d\tau = 1$ assim

c_a e c_b = coeficientes ajustáveis

Neste caso, os dois orbitais atômicos são idênticos, e os coeficientes são quase idênticos também.¹ Esses orbitais são representados na **Figura 5.1**. Neste diagrama, assim como em todos os diagramas orbitais deste livro (como a Tabela 2.3 e a Figura 2.6), os sinais dos lobos orbitais são indicados por sombreamento ou cor. Lóbulos claros e escuros ou lóbulos de cores diferentes indicam sinais opostos de Ψ . A escolha de positivo e negativo para orbitais atômicos específicos é arbitrária; o importante é como eles se combinam para formar orbitais moleculares. Nos dia-

FIGURA 5.1 Orbitais moleculares formados pelos orbitais 1s do hidrogênio. O orbital molecular σ é ligante e tem uma energia menor do que os orbitais atômicos originais, desde que essa combinação de orbitais atômicos resulte em uma maior concentração de elétrons entre os dois núcleos. O orbital σ^* é um antiligante de maior energia, uma vez que esta combinação de orbitais atômicos resulta em um nódulo com densidade eletrônica zero entre os núcleos.



¹ Cálculos mais precisos mostram que os coeficientes do orbital σ^* são ligeiramente maiores do que aqueles para o orbital σ . Mas, por simplificação, geralmente não focamos esse aspecto. Para átomos idênticos, usaremos $c_a = c_b = 1$ e $N = \frac{1}{\sqrt{2}}$. A diferença de coeficientes dos orbitais σ e σ^* também resulta em uma variação maior na energia (aumento) dos orbitais atômicos para os orbitais moleculares σ^* do que para os orbitais σ (diminuição). Em outras palavras, $\Delta E_{\sigma^*} > \Delta E_\sigma$, como mostrado na Figura 5.1.

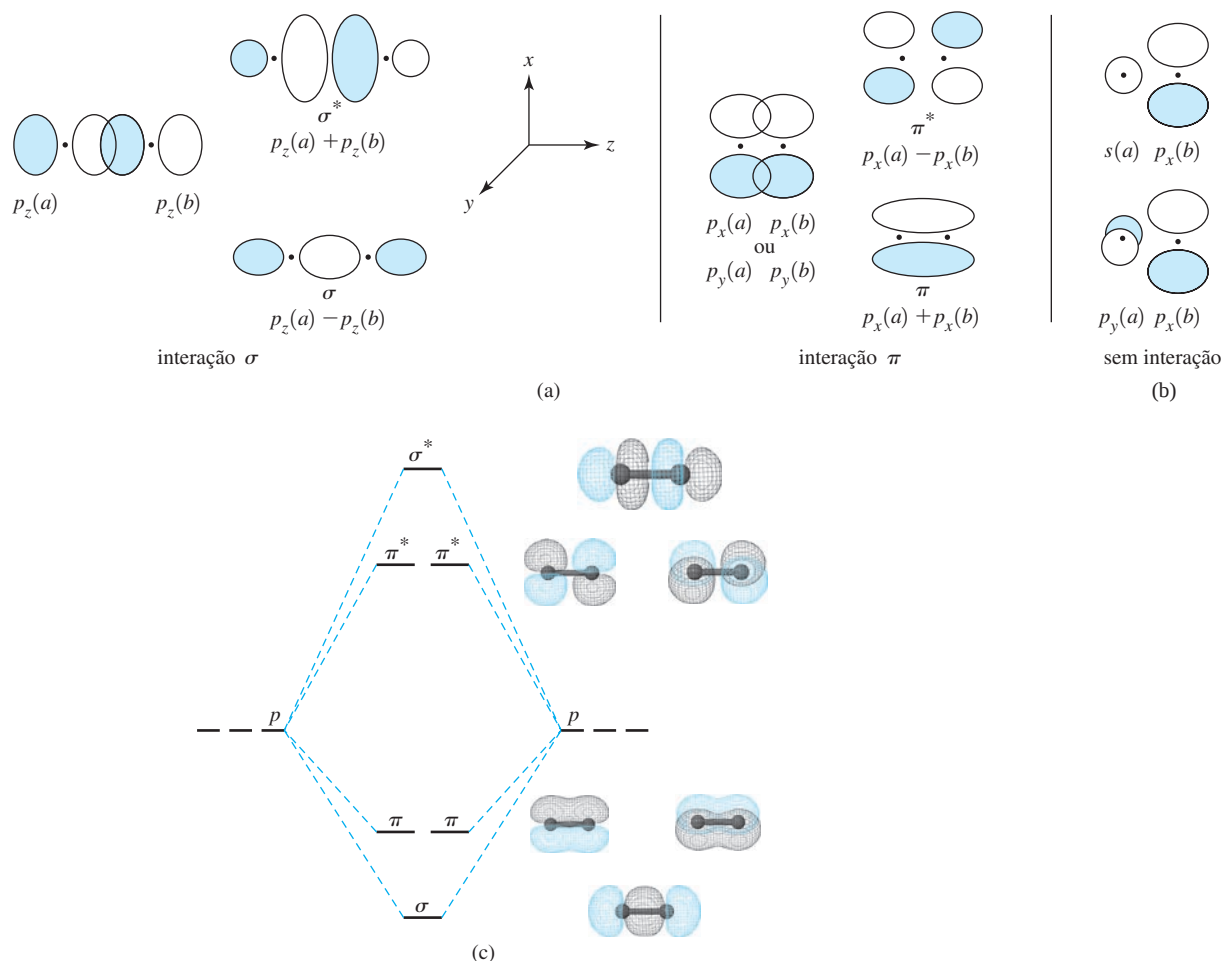


FIGURA 5.2 Interações de orbitais p . (a) Formação de orbitais moleculares. (b) Orbitais que não formam orbitais moleculares. (c) Diagrama nível de energia. (Interações de orbitais p por Kaitlin Hellie. Reimpresso com permissão.)

gramas da **Figura 5.2**, as cores diferentes mostram sinais opostos da função de onda, tanto nos desenhos esquemáticos do lado esquerdo do diagrama de nível de energia quanto nas imagens orbitais moleculares calculadas à direita.^{II}

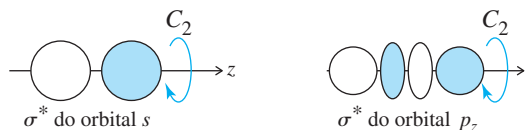
Como o orbital molecular σ é a soma de dois orbitais atômicos, $\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi(1s_a) + \psi(1s_b)]$, e resulta em uma maior concentração de elétrons entre os dois núcleos, é um **orbital molecular ligante** e tem uma energia menor do que os orbitais atômicos originais. O orbital molecular σ^* é a diferença dos dois orbitais atômicos, $\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi(1s_a) - \psi(1s_b)]$.

Tem um nódulo com densidade eletrônica zero entre os núcleos, devido ao cancelamento de duas funções de onda e uma maior energia; é, portanto, chamado um **orbital antiligante**. Os elétrons em orbitais ligantes concentram-se entre os núcleos e os atraem, segurando-os juntos. Os orbitais antiligantes têm um ou mais nódulos entre os núcleos; os elétrons nesses orbitais são desestabilizados em relação aos orbitais atômicos de origem. Os elétrons não têm acesso à região entre os núcleos onde poderiam experimentar a máxima atração nuclear. **Orbitais não ligantes** também são possíveis. A energia de um orbital não ligante é essencialmente a mesma de um orbital atômico, ou porque os orbitais em um átomo têm uma simetria que não coincide com os orbitais do outro átomo ou porque o orbital em um

^{II} As imagens dos orbitais moleculares deste capítulo foram preparadas usando-se Scigress Explorer Ultra, versão 7.7.0.47, ©2000-2007 Fujitsu Limited, ©1989/2000 Oxford Molecular Ltd.

átomo tem uma incompatibilidade de energia grave com os orbitais com simetria compatível do outro átomo.

A notação σ (sigma) indica orbitais que são simétricos à rotação sobre a linha que conecta os núcleos:



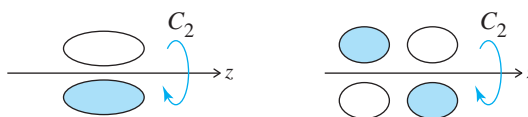
Um asterisco é usado frequentemente para indicar os orbitais antiligantes. Como a natureza ligante, não ligante ou antiligante de um orbital molecular não é sempre fácil de determinar em moléculas maiores, usaremos a notação de asterisco apenas para as moléculas onde as descrições de orbital antiligante e ligante forem inequívocas.

O padrão descrito para H_2 é o modelo habitual para a combinação de dois orbitais: dois orbitais atômicos se combinam para formar dois orbitais moleculares, um orbital ligante com uma energia mais baixa e um orbital antiligante com uma energia maior. Independentemente do número de orbitais, o número de orbitais moleculares resultantes é sempre o mesmo que o número inicial de orbitais atômicos; o número total de orbitais é sempre preservado.

5.1.2 Orbitais moleculares de orbitais p

Orbitais moleculares formados a partir de orbitais p são mais complexos, uma vez que cada orbital p contém regiões separadas, com sinais opostos da função de onda. Quando dois orbitais se sobrepõem, e as regiões sobrepostas têm o mesmo sinal, a soma dos dois orbitais tem uma probabilidade maior de elétrons na região de sobreposição. Quando há a sobreposição de duas regiões de sinal contrário, a combinação tem uma probabilidade menor de ter elétrons na região de sobreposição. A Figura 5.1 mostra esse efeito para os orbitais $1s$ de H_2 ; efeitos semelhantes resultam da sobreposição de lóbulos de orbitais p com seus sinais alternados. As interações dos orbitais p são mostradas na Figura 5.2. Por conveniência, escolhemos um eixo z comum que conecta os núcleos e determinamos os eixos x e y , conforme mostrado na figura.

Quando traçamos os eixos z para os dois átomos apontando na mesma direção,^{III} os orbitais p_z subtraem-se para formar orbitais σ e somam-se para formar σ^* , os quais são simétricos à rotação sobre o eixo z , com nódulos perpendiculares à linha que liga os núcleos. Interações entre orbitais p_x e p_y levam a orbitais π e π^* . A notação π (pi) indica uma mudança de sinal da função de onda com rotação C_2 sobre o eixo de ligação:



Assim como com os orbitais s , a sobreposição de duas regiões com o mesmo sinal leva a uma maior concentração de elétrons, e a sobreposição de duas regiões de sinais opostos leva a um nódulo de densidade eletrônica zero. Além disso, os nódulos dos orbitais atômicos se tornam os nódulos dos orbitais moleculares resultantes. No caso de antiligante π^* , quatro lóbulos resultam em uma disposição semelhante em aparência a um orbital d , como na Figura 5.2(c).

^{III} A escolha da direção dos eixos z é arbitrária. Quando ambos são positivos na mesma direção $\rightarrow \rightarrow$, a diferença entre os orbitais p_z é a combinação de ligação. Quando os eixos z positivos são escolhidos para apontar um ao outro, $\leftarrow \rightarrow$, a soma dos orbitais p_z é a combinação de ligação. Escolhemos que os orbitais p_z sejam positivos na mesma direção, por questões de consistência com o nosso tratamento das moléculas maiores e triatômicas.

Os pares de orbitais p_x , p_y e p_z precisam ser considerados separadamente. Como o eixo z foi escolhido como o eixo internuclear, os orbitais derivados dos orbitais p_z são simétricos à rotação em torno do eixo de ligação e são denominados σ e σ^* para os orbitais ligantes e orbitais antiligantes, respectivamente. Combinações semelhantes dos orbitais p_y formam orbitais cujas funções de onda mudam de sinal com a rotação C_2 sobre o eixo de ligação; eles são denominados π e π^* . Da mesma forma, os orbitais p_x também formam orbitais π e π^* .

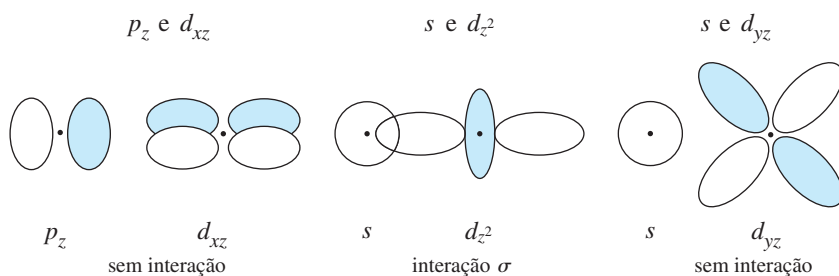
É comum que os orbitais s e p em átomos diferentes sejam suficientemente semelhantes em termos de energia para que suas combinações sejam consideradas. No entanto, se as propriedades de simetria dos orbitais não coincidem, nenhuma combinação é possível. Por exemplo, quando orbitais sobrepõem-se igualmente a sinais iguais e opostos, como no exemplo $s + p_x$ na Figura 5.2 (b), os efeitos ligantes e antiligantes se cancelam e o resultado é a ausência de orbital molecular. Se a simetria de um orbital atômico não coincidir com *nenhum* orbital do outro átomo, ele é chamado um orbital não ligante. As moléculas diatômicas homonucleares têm apenas orbitais moleculares ligantes e antiligantes; os orbitais não ligantes são descritos em detalhes nas Seções 5.1.4, 5.2.2 e 5.4.3.

5.1.3 Orbitais moleculares de orbitais d

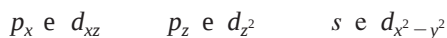
Nos elementos mais pesados, especialmente os metais de transição, os orbitais d podem estar envolvidos na ligação. A Figura 5.3 mostra as possíveis combinações. Quando os eixos z são colineares, dois orbitais d_{z^2} podem combinar para formar a ligação σ . Os orbitais d_{xz} e d_{yz} formam orbitais π . Quando orbitais atômicos de dois planos paralelos se encontram e se combinam lado a lado, como fazem os orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{xy} com eixos z colineares, se combinam eles formam orbitais delta (δ) (Figura 1.2). (A notação (δ) indica mudanças de sinal na rotação C_4 sobre o eixo de ligação.) Os orbitais σ não têm nós que incluam a linha que conecta os núcleos, os orbitais π tem um nó que inclui a linha que conecta os núcleos e os orbitais delta têm dois nós que incluem a linha que conecta os núcleos. Novamente, algumas interações orbitais são proibidas com base na simetria. Por exemplo, p_z e d_{xz} têm sobreposição líquida zero se o eixo z for escolhido como o eixo de ligação, uma vez que o orbital p_z se aproximaria de d_{xz} ao longo de um nó de d_{xz} (Exemplo 5.1). Vale ressaltar neste caso que p_x e d_{xz} seriam elegíveis para interagir de modo π com base no sistema de coordenadas atribuído. Esse exemplo enfatiza a importância de manter um sistema de coordenadas consistente ao avaliar as interações orbitais.

EXEMPLO 5.1

Esquematize as regiões de sobreposição da seguinte combinação de orbitais, todos com eixos z colineares e classifique as interações.



EXERCÍCIO 5.1 Repita o processo do exemplo anterior para as seguintes combinações de orbitais, novamente usando eixos z colineares.



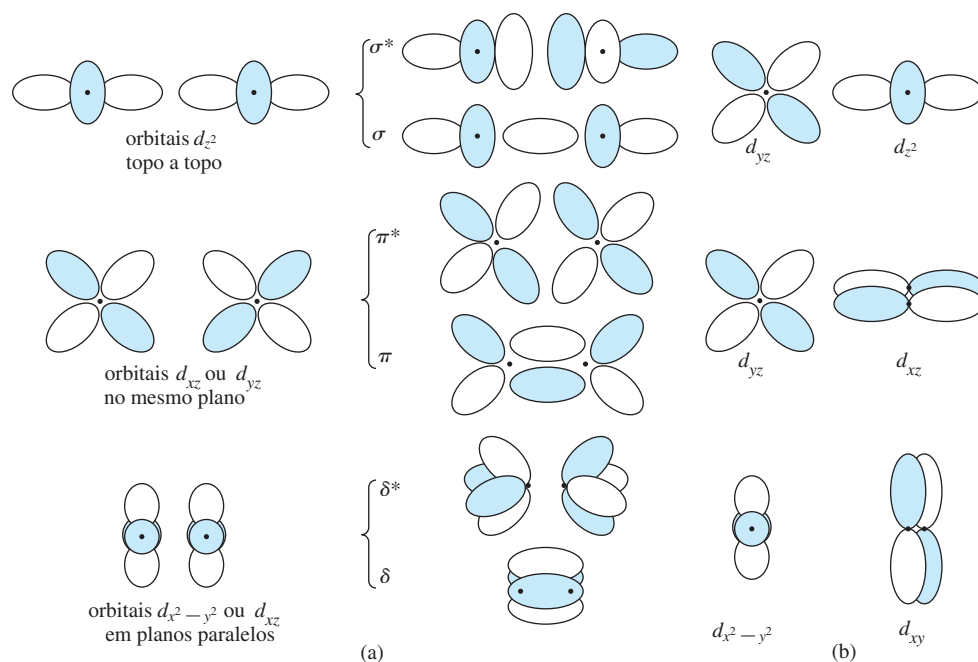


FIGURA 5.3 Interações de orbitais d . (a) Formação de orbitais moleculares. (b) Combinações de orbitais atômicos que não formam orbitais moleculares.

5.1.4 Orbitais não ligantes e outros fatores

Como mencionado anteriormente, orbitais moleculares não ligantes têm energias essencialmente iguais aos orbitais atômicos. Estes podem formar-se em moléculas maiores, por exemplo, quando existem três orbitais atômicos da mesma simetria e energias similares, uma situação que requer a formação de três orbitais moleculares. Mais comumente um orbital molecular formado é um orbital ligante de baixa energia, um orbital antiligante de alta energia, e um orbital de energia intermediária que é o orbital não ligante. Os exemplos serão considerados na Seção 5.4 e em capítulos posteriores.

Além da simetria, o segundo fator importante que deve ser considerado na formação de orbitais moleculares é a energia relativa dos orbitais atômicos. Como mostrado na **Figura 5.4**, quando os orbitais atômicos interagindo têm a mesma energia, a interação é forte, e os orbitais moleculares resultantes têm energias bem abaixo (ligante) e acima (antiligante) daquelas dos orbitais atômicos originais. Quando os dois orbitais atômicos têm energias muito diferentes, a interação é mais fraca, e os orbitais moleculares resultantes têm energias e formas mais próximas às dos orbitais atômicos originais. Por exemplo, apesar de terem a mesma simetria, orbitais $1s$ não combinam significativamente com orbitais $2s$ de outro átomo em moléculas diatômicas como N_2 , porque suas energias são muito distantes. A regra geral é que, quanto mais próxima a energia corresponder, mais forte será a interação.

5.2 Moléculas diatômicas homonucleares

Por causa de sua simplicidade, as moléculas diatômicas fornecem exemplos convenientes para ilustrar como os orbitais dos átomos individuais interagem para formar orbitais em moléculas. Nesta seção, vamos considerar moléculas diatômicas **homonucleares**, como H_2 e O_2 . Na Seção 5.3, analisaremos moléculas diatômicas **heteronucleares**, como CO e HF .

5.2.1 Orbitais moleculares

Embora aparentemente possam ser traçadas estruturas de elétron-ponto de Lewis satisfatórias de N_2 , O_2 e F_2 , o mesmo não é verdadeiro com Li_2 , Be_2 , B_2 e C_2 , que violam a regra do octeto. Além disso, a estrutura de Lewis de O_2 prevê uma molécula com dupla ligação, diamagnética (todos os elétrons emparelhados) ($:\ddot{O}=\ddot{O}:$), mas a experiência mostrou que O_2

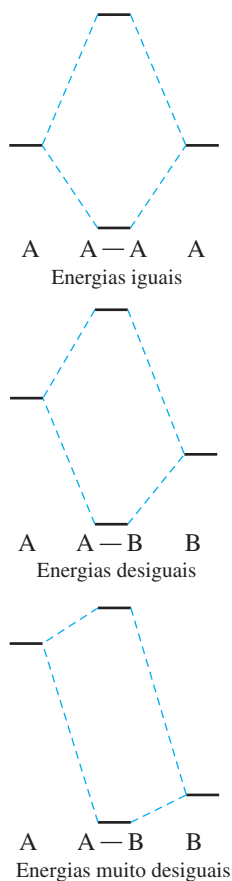


FIGURA 5.4 Diagrama de energia e formação de orbitais moleculares.

tem dois elétrons desemparelhados, tornando-se paramagnético. Como veremos, a descrição de orbital molecular prevê este paramagnetismo e está mais de acordo com a experiência. A **Figura 5.5** mostra o conjunto completo de orbitais moleculares para as moléculas diatômicas homonucleares dos primeiros dez elementos, com base nas energias apropriadas para O_2 . O diagrama mostra a ordem dos níveis de energia para os orbitais moleculares, assumindo interações significativas somente entre orbitais atômicos de energia idêntica. As energias dos orbitais moleculares se alteram de forma periódica com número atômico, uma vez que as energias dos orbitais atômicos interagindo diminuem ao longo de um período (**Figura 5.7**), mas a ordem geral dos orbitais moleculares permanece semelhante (com algumas mudanças sutis, como será descrito em vários exemplos) mesmo para átomos mais pesados, abaixo na tabela periódica. Os elétrons preenchem os orbitais moleculares de acordo com as mesmas regras que regem o preenchimento dos orbitais atômicos: da mais baixa para a mais alta energia (princípio *Aufbau*), multiplicidade máxima de *spin* compatível com a menor energia líquida (regras de Hund) e não havendo dois elétrons com números quânticos idênticos (princípio de exclusão de Pauli). A configuração eletrônica mais estável nos orbitais moleculares é sempre a configuração de energia mínima e a maior estabilização líquida dos elétrons.

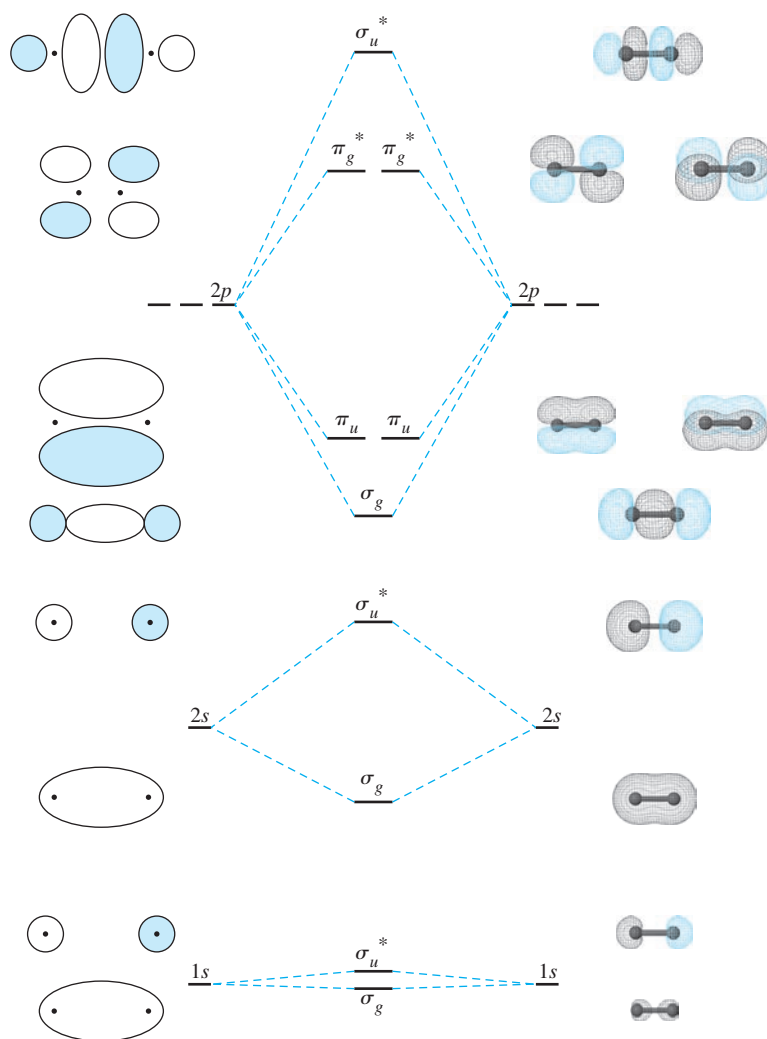


FIGURA 5.5 Orbitais moleculares para os primeiros dez elementos, assumindo interações significativas somente entre os orbitais atômicos de valência de energia idêntica. (Orbitais moleculares para os primeiros dez elementos por Kaitlin Hellie. Reimpresso com permissão.)

O número total de elétrons ligantes e antiligantes determina o número de ligações (ordem de ligação):

$$\text{Ordem de ligação} = \frac{1}{2} \left[\left(\text{número de elétrons em orbitais ligantes} \right) - \left(\text{número de elétrons em orbitais antiligantes} \right) \right]$$

É geralmente suficiente considerar apenas os elétrons de valência. Por exemplo, O_2 , com 10 elétrons em orbitais ligantes e 6 elétrons em orbitais antiligantes, tem uma ordem de ligação de 2, uma ligação dupla. Contando apenas os elétrons de valência, 8 ligantes e 4 antiligantes, temos o mesmo resultado. Como os orbitais moleculares derivados dos orbitais s têm o mesmo número de elétrons ligantes e antiligantes, eles não têm nenhum efeito líquido sobre a ordem de ligação. Geralmente, os elétrons em orbitais atômicos com energia mais baixa do que os orbitais de valência são considerados como situados principalmente sobre os átomos originais e se envolvem apenas fracamente nas ligações e interações antiligantes, como mostrado para os orbitais $1s$ na Figura 5.5; a diferença de energia entre os orbitais σ_g e σ_u^* é pequena. Como tais interações são tão fracas, não serão incluídas em outros diagramas de nível de energia orbital molecular.

Denominações adicionais descrevem os orbitais. Os subscritos g de *gerade*, orbitais simétricos à inversão e u de *ungerade*, orbitais assimétricos à inversão (aqueles cujos sinais mudam na inversão), são comumente usados.^{IV} A notação g ou u descreve a simetria dos orbitais sem uma avaliação sobre suas energias relativas. A Figura 5.5 tem exemplos de orbitais ligantes e orbitais antiligantes com designações u e g .

EXEMPLO 5.2

Adicione o rótulo g ou u para cada um dos orbitais moleculares no diagrama de níveis de energia na Figura 5.2.

De cima para baixo, os orbitais são σ_u^* , π_g^* , π_u e σ_g .

EXERCÍCIO 5.2 Adicionar um u ou g subscrito para cada um dos orbitais moleculares na Figura 5.3(a).

5.2.2 Hibridização de orbitais

Na Figura 5.5, consideramos apenas as interações entre orbitais atômicos com conteúdo de energia idêntico. No entanto, orbitais atômicos com energias similares, mas desiguais, podem interagir se tiverem simetrias apropriadas. A seguir, esboçaremos duas aproximações para analisar esse fenômeno, um, no qual consideramos primeiro os orbitais atômicos que mais contribuem para cada orbital molecular antes de considerarmos as interações adicionais e outro em que consideramos todas as interações orbitais atômicas permitidas pela simetria simultaneamente.

A **Figura 5.6(a)** mostra os níveis de energia familiares para uma molécula diatômica homonuclear onde são consideradas apenas interações entre orbitais **degenerados** (tendo a mesma energia). No entanto, quando dois orbitais moleculares da mesma simetria têm energias similares, eles interagem para diminuir a energia do orbital inferior e aumentar a energia do orbital superior. Por exemplo, nas moléculas diatômicas homonucleares, os orbitais $\sigma_g(2s)$ e $\sigma_g(2p)$ têm simetria σ_g (rotação e inversão simétrica ao infinito). Estes orbitais interagem para reduzir a energia de $\sigma_g(2s)$ e para elevar a energia de $\sigma_g(2p)$, como mostrado na Figura 5.6(b). Da mesma forma, os orbitais $\sigma_u^*(2s)$ e $\sigma_u^*(2p)$ interagem para reduzir a energia de $\sigma_u^*(2s)$ e aumentar a energia de $\sigma_u^*(2p)$. Este fenômeno é chamado de **hibridização** e leva em conta que os orbitais moleculares com energias semelhantes interagem se têm simetria adequada, um fator ignorado na Figura 5.5. Quando dois orbitais moleculares de mesma simetria se misturam, aquele com maior energia move-se ainda mais para o alto em termos de energia e o com menor energia move-se níveis mais baixos. A hibridização resulta na estabilização adicional do elétron e melhora a ligação.

Uma aproximação talvez mais rigorosa para explicar a hibridização considera que os quatro orbitais moleculares σ (OMs) resultam da combinação de quatro orbitais atômicos (dois $2s$ e

^{IV} Ver o final da Seção 4.3.3 para mais detalhes sobre rótulos de simetria.

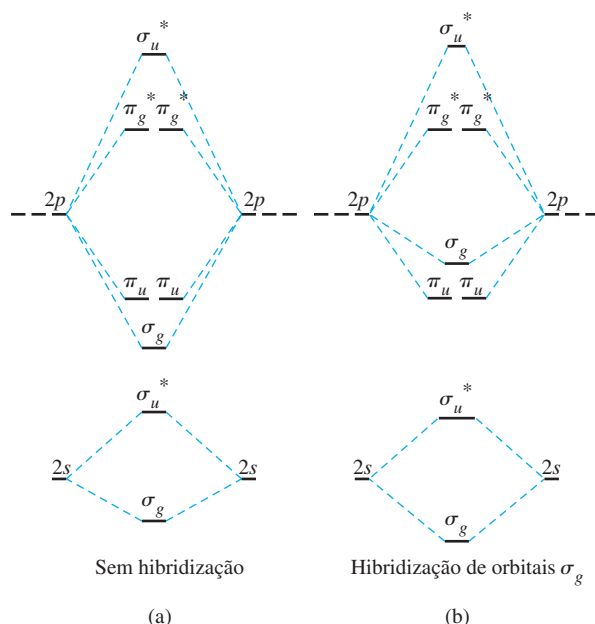


FIGURA 5.6 Interações entre orbitais moleculares. A hibridização de orbitais moleculares de mesma simetria resulta em uma maior diferença de energia entre os orbitais. Os orbitais σ hibridizam-se fortemente; os orbitais σ^* diferem mais em energia e hibridizam-se levemente.

dois $2p_z$) que têm energias semelhantes. Os orbitais moleculares resultantes têm a seguinte forma geral, onde a e b identificam os dois átomos, com constantes de normalização apropriadas para cada orbital atômico:

$$\Psi = c_1\psi(2s_a) \pm c_2\psi(2s_b) \pm c_3\psi(2p_a) \pm c_4\psi(2p_b)$$

Para moléculas diatômicas homonucleares, $c_1 = c_2$ e $c_3 = c_4$ em cada um dos quatro OMs. A energia OM mais baixa tem maiores valores de c_1 e c_2 , a mais alta tem maiores valores de c_3 e c_4 e as duas OMs intermediárias têm valores intermediários para todos os quatro coeficientes. A simetria destes quatro orbitais é a mesma que aqueles sem hibridização, mas suas formas são um pouco alteradas por receberem contribuições significativas de ambos os orbitais atômicos s e p . Além disso, as energias são deslocadas em relação ao seu posicionamento, já que os dois orbitais superiores exibiram contribuição quase exclusiva de $2p_z$ enquanto os dois menores têm contribuição exclusiva de $2s$, como mostrado na Figura 5.6.

É claro que a hibridização s - p muitas vezes tem uma influência detectável sobre as energias dos orbitais moleculares. Por exemplo, nas moléculas diatômicas homonucleares da região inicial do segundo período (Li_2 a N_2), o orbital σ_g formado a partir de orbitais $2p_z$ tem mais energia que os orbitais π_u formados a partir de orbitais $2p_x$ e $2p_y$. Esta é uma ordem invertida em relação à esperada, sem hibridização s - p (Figura 5.6). Para B_2 e C_2 , a hibridização s - p afeta suas propriedades magnéticas. A hibridização também altera a natureza da ligante-antiligante de alguns orbitais. Os orbitais com energias intermediárias podem, com base na hibridização s - p , ganhar um caráter ligeiramente ligante ou ligeiramente antiligante e contribuir de formas menores para a ligação. Cada orbital deve ser considerado separadamente, com base na sua distribuição de energia e elétrons.

5.2.3 Moléculas diatômicas dos primeiros e segundos períodos

Antes de prosseguir com exemplos de moléculas diatômicas homonucleares, devemos definir dois tipos de comportamento magnético: **paramagnético** e **diamagnético**. Compostos paramagnéticos são atraídos por um campo magnético externo. Esta atração é uma consequência de um ou mais elétrons desemparelhados, comportando-se como minúsculos ímãs. Compostos diamagnéticos, por outro lado, não têm elétrons desemparelhados e são ligeiramente repelidos por um campo magnético (uma medida experimental do magnetismo de compostos

é o **momento magnético**, um conceito desenvolvido no Capítulo 10, na discussão sobre as propriedades magnéticas dos compostos de coordenação).

As espécies H_2 , He_2 , e as diatômicas homonucleares apresentadas na Figura 5.7 serão discutidas a seguir. Como mencionado anteriormente, as energias dos orbitais atômicos diminuem ao longo de uma linha na Tabela Periódica, à medida que a carga nuclear efetiva crescente atrai os elétrons mais fortemente. O resultado é que as energias orbitais moleculares para as moléculas diatômicas homonucleares correspondentes também diminuem ao longo da linha. Como mostrado na Figura 5.7, esta diminuição da energia é maior para orbitais σ do que para orbitais π , devido à maior sobreposição dos orbitais atômicos que participam de interações σ .

$H_2[\sigma_g^2(1s)]$

Esta é a molécula diatômica mais simples. A descrição de OM (Figura 5.1) mostra um único orbital σ contendo um par de elétrons; a ordem de ligação é 1, que representa uma ligação simples. A espécie iônica H_2^+ , com um único elétron no orbital σ e uma ordem de ligação de $\frac{1}{2}$, foi detectada em sistemas de baixa pressão de descarga de gás. Como esperado, H_2^+ tem uma ligação mais fraca do que H_2 e, portanto, uma distância de ligação consideravelmente maior do que H_2 (105,2 pm *versus* 74,1 pm).

$He_2[\sigma_g^2\sigma_u^{*2}(1s)]$

A descrição de orbital molecular de He_2 prediz dois elétrons em um orbital ligante e dois em um orbital antiligante, com uma ordem de ligação de zero – em outras palavras, nenhuma ligação.

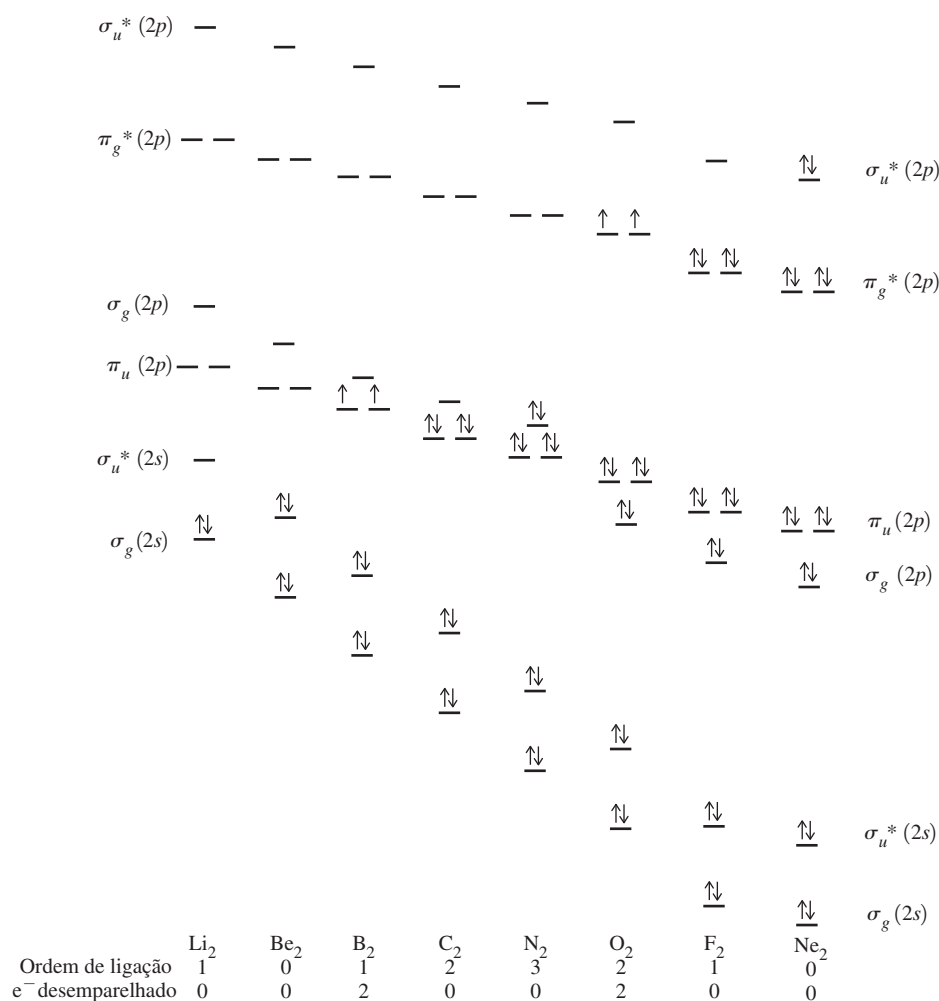


FIGURA 5.7 Níveis de energia das moléculas diatômicas homonucleares do segundo período.

Isso é o que se observa experimentalmente. O gás nobre não tem nenhuma tendência significativa para formar moléculas diatômicas e, como os outros gases nobres, existe sob a forma de átomos livres. He₂ foi detectado apenas em feixes moleculares de pressão muito baixa e baixa temperatura. Tem uma energia de ligação extremamente baixa,^I aproximadamente 0,01 J mol⁻¹; para comparação, H₂ tem uma energia de ligação de 436 kJ mol⁻¹.

Li₂[σ_g²(2s)]

Como mostrado na Figura 5.7, o modelo OM prevê uma única ligação entre Li—Li em Li₂, de acordo com as observações da molécula em fase gasosa.

Be₂[σ_g²σ_u^{*2}(2p)]

Be₂ tem o mesmo número de elétrons antiligantes e ligantes e, conseqüentemente, uma ordem de ligação de zero. Daí, como He₂, Be₂ é uma espécie instável.^V

B₂[π_u¹π_u¹(2p)]

Aqui temos um exemplo em que o modelo OM tem uma vantagem distinta sobre o modelo de pontos de Lewis. B₂ é uma espécie em fase gasosa; existe boro sólido em várias formas com ligação complexa, principalmente envolvendo B₁₂ icosaédrico.

B₂ é paramagnético. Esse comportamento pode ser explicado se seus dois elétrons de energia mais alta ocuparem orbitais π separados, como mostrado. O modelo de pontos de Lewis não pode considerar o comportamento paramagnético desta molécula.

A mudança de nível de energia causada pela hibridização *s-p* é vital para compreender a ligação em B₂. Na ausência de hibridização, seria de esperar que o orbital σ_g(2p) tivesse menos energia que os orbitais π_u(2p), e a molécula provavelmente seria diamagnética.^{VI} No entanto, a hibridização do orbital σ_g(2s) com o orbital σ_g(2p) (Figura 5.6(b)) diminui a energia do orbital σ_g(2s) e aumenta a energia do orbital σ_g(2p) para um nível mais elevado do que os orbitais π, com a ordem de energia mostrada na Figura 5.7. Como resultado, os dois últimos elétrons são desemparelhados nos orbitais π degenerados, como requerido pela regra de Hund da multiplicidade máxima, e a molécula é paramagnética. Em geral, a ordem de ligação é um, mesmo se os dois elétrons π estiverem em diferentes orbitais.

C₂[π_u²π_u²(2p)]

O modelo OM de C₂ prevê uma molécula com ligação dupla, com todos os elétrons emparelhados, mas com os dois **orbitais moleculares ocupados de maior energia (HOMOs)** tendo simetria π. C₂ é incomum, porque tem duas ligações π e nenhuma ligação σ. Embora C₂ seja um alótropo do carbono raramente encontrado (o carbono é significativamente mais estável como diamante, grafite, fulerenos e outras formas poliatômicas descritas no Capítulo 8), o íon acetileno, C₂²⁻, é bem conhecido, principalmente em compostos com lantanídeos, metais alcalinos e alcalinos-terrosos. De acordo com o modelo de orbital molecular, C₂²⁻ deve ter uma ordem de ligação de 3 (configuração π_u²π_u²σ_g²). Essa afirmação é apoiada pelas distâncias C—C semelhantes no acetileno e no carbetto de cálcio (acetileno).^{2,3}

Distância C—C	(pm)
C=C (fase gasosa)	124,2
H—C≡C—H	120,5
CaC ₂	119,1

N₂[π_u²π_u²σ_g²(2p)]

N₂ tem uma ligação tripla, de acordo com ambos os modelos de Lewis e de orbitais moleculares. Está de acordo com a distância N—N muito curta (109,8 pm) e a energia de dissociação de ligação extremamente alta (942 kJ mol⁻¹). Os orbitais atômicos têm menor energia com o aumento da carga nuclear *Z*, conforme discutido na Seção 2.2.4 e descritos em mais detalhes na Seção 5.3.1; à medida que a carga nuclear efetiva aumenta, as energias de todos os orbitais são reduzidas. A capacidade de blindagem variável dos elétrons em orbitais diferentes e as interações elétron-elétron fazem com que a diferença entre as energias de 2s e 2p aumente à medida que *Z* aumenta,

^V Calcula-se que Be₂ tenha uma ligação muito fraca quando efeitos de orbitais desocupados de maior energia são levados em conta. Ver A. Krapp, F. M. Bickelhaupt e G. Frenking, *Chem. Eur. J.*, **2006**, *12*, 9196.

^{VI} Presumindo que a diferença de energia entre σ_g(2p) e π_u(2p) seria maior do que Π_c (Seção 2.2.3), uma expectativa confiável para os orbitais moleculares discutidos neste capítulo, mas às vezes não sendo verdade em complexos de metais de transição, conforme abordado no Capítulo 10.

de 5,7 eV para o boro para 8,8 eV para o carbono e 12,4 eV para o nitrogênio. (Estas energias são apresentadas na Tabela 5.2 na seção 5.3.1). As funções de probabilidade radial (Figura 2.7) indicam que os elétrons $2s$ têm uma maior probabilidade de estarem perto do núcleo em relação ao elétrons $2p$, tornando os elétrons $2s$ mais suscetíveis à carga nuclear crescente conforme Z aumenta. Como resultado, os níveis $\sigma_g(2s)$ e $\sigma_g(2p)$ de N_2 interagem (hibridizam) menos do que os correspondentes níveis B_2 e C_2 e N_2 $\sigma_g(2p)$ e $\pi_u(2p)$ são muito próximos em conteúdo de energia. A ordem de energias destes orbitais é controversa e será discutida em mais detalhes na seção 5.2.4.

$O_2[\sigma_g^2 \pi_u^2 \pi_u^2 \pi_g^* \pi_g^* (2p)]$

O_2 é paramagnético. Como para B_2 , essa propriedade não pode ser explicada pela estrutura de pontos de Lewis $:\ddot{O}=\ddot{O}:$, mas é evidente, pela imagem de OM, que atribui dois elétrons para os orbitais π_g^* degenerados. O paramagnetismo pode ser demonstrado derramando-se O_2 líquido entre os pólos de um ímã forte; O_2 será mantido entre as faces de polo até evaporar. São conhecidas várias formas carregadas de oxigênio diatômico, incluindo O_2^+ , O_2^- e O_2^{2-} . A distância internuclear de $O-O$ pode ser correlacionada convenientemente com a ordem de ligação prevista pelo modelo do orbital molecular, conforme a tabela a seguir.^{VII}

	Ordem de ligação	Distância internuclear (pm)
O_2^+ (dioxigenil)	2,5	111,6
O_2 (dioxigênio)	2,0	120,8
O_2^- (superóxido)	1,5	135
O_2^{2-} (peróxido)	1,0	150,4

As distâncias oxigênio-oxigênio em O_2^- e O_2^{2-} são influenciadas pelo cátion. Essa influência é especialmente forte no caso de O_2^{2-} e é um fator que influencia em sua distância de ligação incomumente longa, que deve ser considerada aproximada. O desproporcionamento de KO_2 para O_2 e O_2^{2-} em presença de cripta hexacarboximida (moléculas semelhantes serão discutidas no Capítulo 8) resulta em encapsulamento de O_2^{2-} na cripta por meio de interações de ligação de hidrogênio. Essa distância do peróxido $O-O$ foi determinada como 150,4(2) pm.⁴

A extensão da hibridização não é suficiente em O_2 para empurrar o orbital $\sigma_g(2p)$ para energia mais elevada do que os orbitais $\pi_u(2p)$. A ordem dos orbitais moleculares mostrados é consistente com o espectro eletrônico, discutido na Seção 5.2.4.

$F_2[\sigma_g^2 \pi_u^2 \pi_u^2 \pi_g^* \pi_g^* (2p)]$

O modelo de OM de F_2 revela uma molécula diamagnética tendo uma ligação simples flúor-flúor, de acordo com dados experimentais.

A ordem de ligação em N_2 , O_2 e F_2 é a mesma, independentemente de a hibridização ser ou não levada em conta, mas a ordem dos orbitais $\sigma_g(2p)$ e $\pi_u(2p)$ é diferente em N_2 em relação a O_2 e F_2 . Como afirmado anteriormente e descrito em mais detalhes na seção 5.3.1, a diferença de energia entre os orbitais $2s$ e $2p$ da segunda fileira de elementos do grupo principal cresce com o aumento de Z , de 5,7 eV no boro para 21,5 eV no flúor. À medida que essa diferença aumenta, diminui a interação (hibridização) $s-p$, e a ordem “normal” dos orbitais moleculares retorna em O_2 e F_2 . A maior energia do orbital $\sigma_g(2p)$ (em relação a $\pi_u(2p)$) ocorre em muitas moléculas diatômicas heteronucleares, como CO , descritas na Seção 5.3.1.

Ne_2

Todos os orbitais moleculares são preenchidos, há números iguais de elétrons antiligantes, e ligantes e a ordem de ligação é, portanto, zero. A molécula Ne_2 é uma espécie transitória, se é que ela existe.

Um triunfo da teoria dos orbitais moleculares é sua previsão de dois elétrons desemparelhados para O_2 . O oxigênio era conhecido por ser paramagnético, mas as primeiras explicações para esse fenômeno eram insatisfatórias. Por exemplo, uma ligação especial de “três elétrons”⁵ foi proposta. A descrição de orbital molecular explica diretamente por que são necessários dois elétrons desemparelhados. Em outros casos, observações experimentais (B_2 paramagnético, C_2 diamagnético) requerem um desvio nas energias dos orbitais, elevando σ_g acima de π_u , mas elas não exigem modificações significativas do modelo.

^{VII} Consulte Tabela 5.1 para referências.

Comprimento das ligações nas moléculas diatômicas homonucleares

A **Figura 5.8** mostra a variação da distância de ligação em função do número de elétrons de valência em moléculas diatômicas de homonucleares do segundo período do bloco *p* tendo elétrons de valência 6 a 14. Começando da esquerda, como o número de elétrons aumenta, o número de orbitais ligantes também aumenta; a força de ligação torna-se maior, e o comprimento de ligação torna-se menor.

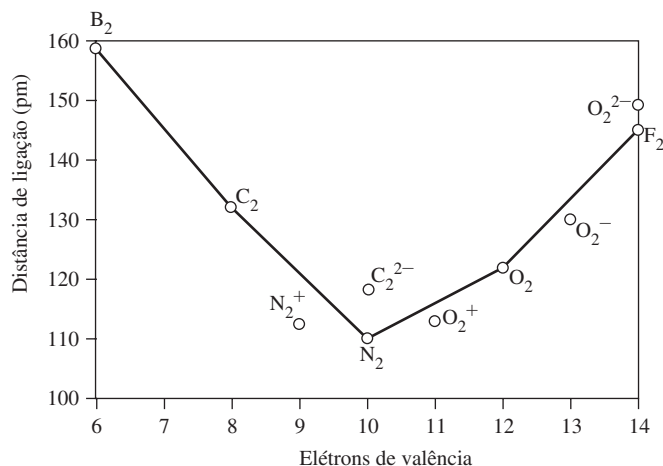


FIGURA 5.8 Distâncias de ligação de moléculas diatômicas heteronucleares e íons.

Isso prossegue até 10 elétrons de valência em N₂, onde a tendência se inverte, porque os elétrons adicionais ocupam orbitais antiligantes. Os íons N₂⁺, O₂⁺, O₂⁻ e O₂²⁻ também são mostrados na figura e seguem uma tendência semelhante.

O valor mínimo na Figura 5.8 ocorre mesmo que os raios dos átomos livres diminuam constantemente de B a F. A **Figura 5.9** mostra a mudança no raio covalente para estes átomos (definida por ligações simples), diminuindo à medida que o número de elétrons de valência aumenta, principalmente porque a carga nuclear crescente puxa os elétrons para mais próximos do núcleo. Para os elementos boro a nitrogênio, as tendências mostradas nas Figuras 5.8 e 5.9 são semelhantes: conforme o raio covalente do átomo diminui, a distância de ligação da molécula diatômica correspondente também diminui. No entanto, para além de nitrogênio, estas tendências divergem. Mesmo que os raios covalentes dos átomos livres continuem a diminuir (N > O > F), as distâncias de ligação em suas moléculas diatômicas aumentam (N₂ < O₂ < F₂) com o aumento da população de orbitais antiligantes. Em geral, a ordem de ligação é o fator mais importante, suplantando os raios covalentes dos átomos componentes. Os comprimentos de ligação das espécies diatômicas homonucleares e heteronucleares são mostrados na **Tabela 5.1**.

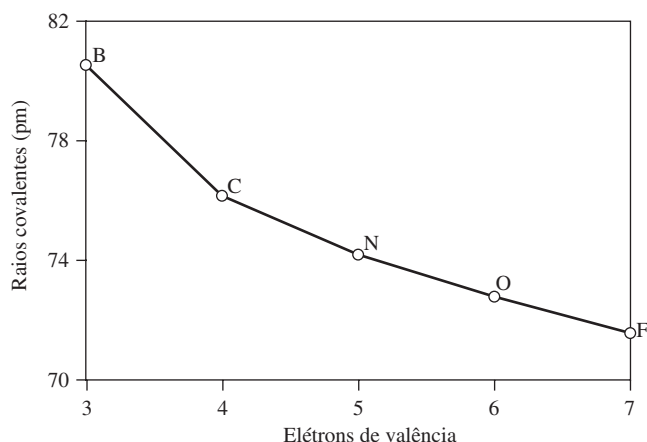


FIGURA 5.9 Raios covalentes de átomos do segundo período.

5.2.4 Espectroscopia fotoelétrica

Além de dados sobre as distâncias de ligação e energias, informações específicas sobre as energias dos elétrons em orbitais podem ser determinadas por espectroscopia fotoelétrica.⁶ Nessa técnica, a luz ultravioleta (UV) ou os raios X ejetam elétrons das moléculas:



A energia cinética dos elétrons expulsos pode ser medida; a diferença entre a energia dos fótons incidentes e esta energia cinética é igual à energia de ionização (energia de ligação) do elétron:

$$\text{Energia de ionização} = h\nu \text{ (energia dos fótons)} - \text{energia cinética do elétron expelido}$$

A luz UV remove elétrons externos; os raios X são mais energéticos e podem remover elétrons internos. As **Figuras 5.10 e 5.11** mostram espectros fotoelétricos para N_2 e O_2 , respectivamente, e as energias relativas dos orbitais mais altos ocupados dos íons. Os picos mais baixos de energia (na parte superior da figura) são para os orbitais de energia maior (menos energia necessária para remover elétrons). Se os níveis de energia da molécula ionizada são essencialmente os mesmos que os da molécula não carregada,^{VIII} as energias observadas podem ser diretamente correlacionadas com as energias orbitais moleculares.

TABELA 5.1 Distâncias de ligação em espécies diatômicas^a

Fórmula	Valência dos elétrons	Distância internuclear (pm)
H_2^+	1	105,2
H_2	2	74,1
B_2	6	159,0
C_2	8	124,2
C_2^{2-}	10	119,1 ^b
N_2^+	9	111,6
N_2	10	109,8
O_2^+	11	111,6
O_2	12	120,8
O_2^-	13	135
O_2^{2-}	14	150,4 ^c
F_2	14	141,2
CN	9	117,2
CN^-	10	115,9 ^d
CO	10	112,8
NO^+	10	106,3
NO	11	115,1
NO^-	12	126,7

^a Exceto quando observado em notas de rodapé, os dados são de K. P. Huber e G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1979. Dados adicionais sobre as espécies diatômicas podem ser encontrados em R. Janoscheck, *Pure Appl. Chem.*, **2001**, 73, 1521.

^b Distância em CaC_2 em M. J. Atoji, *J. Chem. Phys.*, **1961**, 35, 1950.

^c Referência 4.

^d Distância em fase ortorrômbica de baixa temperatura de NaCN em T. Schröder, A. Loidl, T. Vogt, *Phys. Rev. B*, **1989**, 39, 6186.

^{VIII} Esta perspectiva sobre espectroscopia fotoelétrica é simplificada; um tratamento rigoroso dessa técnica está além do escopo deste texto. A interpretação do espectro fotoelétrico é um desafio, uma vez que esses espectros fornecem as diferenças entre os níveis de energia do estado fundamental na molécula neutra e os níveis de energia do estado fundamental e estados eletrônicos excitados da molécula ionizada. A interpretação rigorosa dos espectros fotoelétricos exige a consideração de como os níveis de energia e as formas dos orbitais variam entre as espécies neutras e ionizadas.

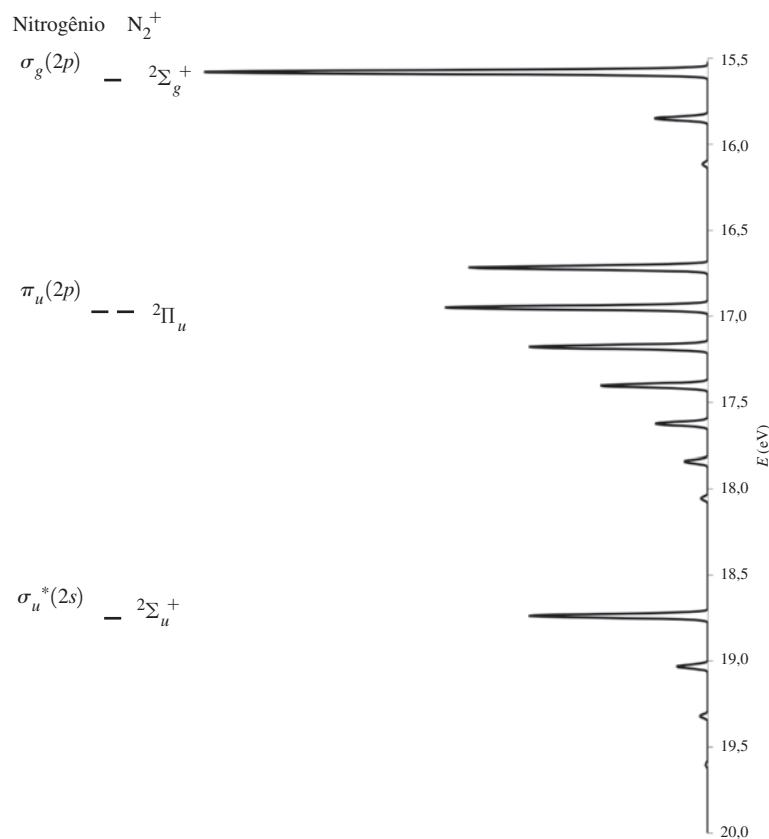


FIGURA 5.10 Espectro fotoelétrico e níveis de energia do orbital molecular de N_2^+ . Espectro simulado por Susan Green usando programa FCF disponível em R. L. Lord, L. Davis, E. L. Millam, E. Brown, C. Offerman, P. Wray, S. M. E. Green. Reimpresso com permissão de *J. Chem. Educ.*, **2008**, 85, 1672 © 2008, American Institute of Physics e dados de "Constants of Diatomic Molecules" de K.P. Huber e G. Herzberg (dados preparados por J.W. Gallagher e R.D. Johnson, III) em **NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69**, Eds. P.J. Linstrom e W.G. Mallard, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899. Disponível em: <<http://webbook.nist.gov>>. Acesso em: 22 jul. 2012). (Reproduzido com permissão de *J. Chem Phys.* 62 (4) 1447 (1975), Copyright 1975, American Institute of Physics.)

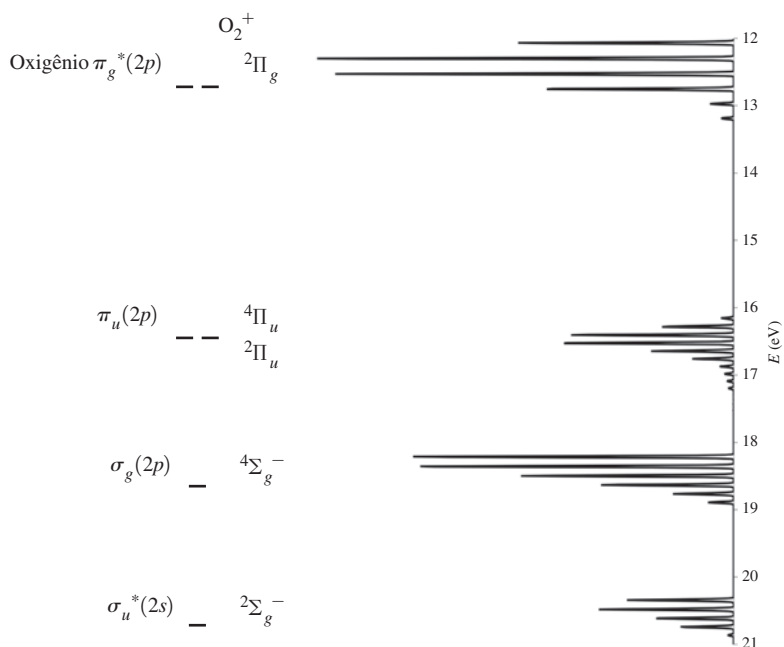


FIGURA 5.11 Espectro fotoelétrico e níveis de energia do orbital molecular de O_2^+ . Espectro simulado por Susan Green usando programa FCF disponível em R. L. Lord, L. Davis, E. L. Millam, E. Brown, C. Offerman, P. Wray, S. M. E. Green, *J. Chem. Educ.*, **2008**, 85, 1672 e dados de "Constants of Diatomic Molecules" por K.P. Huber e G. Herzberg (dados preparados por J.W. Gallagher e R.D. Johnson, III) em **NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69**, Eds. P.J. Linstrom e W.G. Mallard, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899. Disponível em: <<http://webbook.nist.gov>>. Acesso em: 22 jul. 2012).

Os níveis no espectro de N_2 são mais espaçados do que no espectro O_2 , e alguns cálculos teóricos têm discordado sobre a ordem dos orbitais ocupados mais altos em N_2 . Stowasser e Hoffmann⁷ compararam diferentes métodos de cálculo e demonstraram que a ordem diferente de níveis de energia era simplesmente uma função do método de cálculo; os métodos favorecidos pelos autores de acordo com os resultados experimentais, com σ_g acima de π_u .

O espectro fotoelétrico mostra π_u inferior a σ_g em N_2 (Figura 5.10). Além das energias de ionização dos orbitais, o espectro fornece evidência dos níveis de energia eletrônicos e vibracionais quantizados da molécula. Como os níveis de energia vibracionais são muito mais espaçados do que os níveis eletrônicos, qualquer coleção de moléculas incluirá moléculas com diferentes energias vibracionais, mesmo quando as moléculas estiverem no estado eletrônico fundamental. Portanto, as transições de níveis eletrônicos podem originar-se de diferentes níveis vibracionais, resultando em vários picos para uma única transição eletrônica. Os orbitais que estão fortemente envolvidos na ligação têm estrutura vibracional fina (vários picos); os orbitais que estão menos envolvidos em ligação têm somente alguns picos em cada nível de energia.⁸ O espectro de N_2 indica que os orbitais π_u estão mais envolvidos na ligação do que qualquer um dos orbitais σ . O espectro eletrônico de CO (Figura 5.13) tem um padrão semelhante. O espectro eletrônico de O_2 (Figura 5.11) tem uma estrutura vibracional muito mais fina para todos os níveis de energia, com os níveis de π_u novamente mais envolvidos na ligação do que os outros orbitais. Os espectros eletrônicos de O_2 e CO mostram a ordem esperada de níveis de energia para essas moléculas.⁸

5.3 Moléculas diatômicas heteronucleares

As moléculas diatômicas homonucleares discutidas na Seção 5.2 são moléculas apolares. A densidade de elétrons dentro dos orbitais moleculares ocupados é distribuída uniformemente ao longo de cada átomo. Uma discussão das moléculas diatômicas heteronucleares fornece uma introdução sobre como a teoria dos orbitais moleculares trata as moléculas polares, com uma distribuição desigual da densidade de elétrons nos orbitais ocupados.

5.3.1 Ligações polares

A aplicação da teoria dos orbitais moleculares para moléculas diatômicas heteronucleares é semelhante à sua aplicação para moléculas diatômicas homonucleares, mas as diferentes cargas nucleares dos átomos exigem que as interações ocorram entre orbitais de energias desiguais e deslocam as energias orbitais moleculares resultantes. Ao lidar com estas moléculas heteronucleares, é necessário estimar as energias dos orbitais atômicos que podem interagir. Para tanto, as energias potenciais dos orbitais, dadas na Tabela 5.2 e na Figura 5.12, são energias úteis.^{IX} Essas energias potenciais são negativas, porque representam a atração

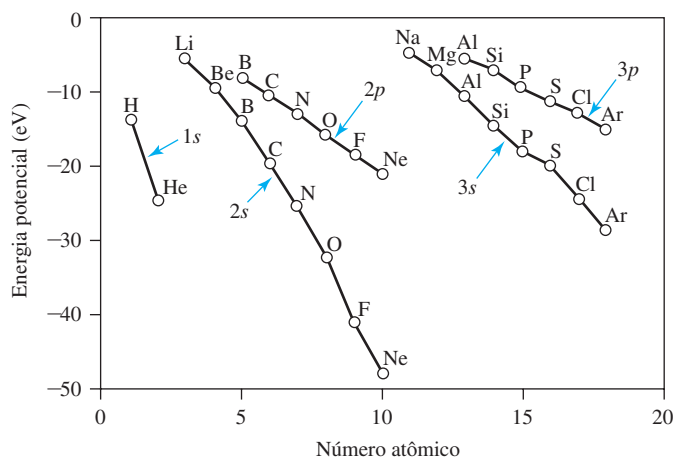


FIGURA 5.12 Energias potenciais dos orbitais.

^{IX} Uma lista mais completa das energias potenciais dos orbitais está no Apêndice B-9, disponível *on-line* em <sv.pearson.com.br>.

TABELA 5.2 Energias potenciais dos orbitais

Número atômico	Elemento	Energias potenciais dos orbitais (eV)						
		1s	2s	2p	3s	3p	4s	4p
1	H	-13,61						
2	He	-24,59						
3	Li		-5,39					
4	Be		-9,32					
5	B		-14,05	-8,30				
6	C		-19,43	-10,66				
7	N		-25,56	-13,18				
8	O		-32,38	-15,85				
9	F		-40,17	-18,65				
10	Ne		-48,47	-21,59				
11	Na				-5,14			
12	Mg				-7,65			
13	Al				-11,32	-5,98		
14	Si				-15,89	-7,78		
15	P				-18,84	-9,65		
16	S				-22,71	-11,62		
17	Cl				-25,23	-13,67		
18	Ar				-29,24	-15,82		
19	K						-4,34	
20	Ca						-6,11	
30	Zn						-9,39	
31	Ga						-12,61	-5,93
32	Ge						-16,05	-7,54
33	As						-18,94	-9,17
34	Se						-21,37	-10,82
35	Br						-24,37	-12,49
36	Kr						-27,51	-14,22

J. B. Mann, T. L. Meek, L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122, 2780.

Todas as energias são negativas, representando potenciais de atração médios entre os elétrons e o núcleo para todos os termos dos orbitais especificados.

Os valores de energia potencial de orbitais adicionais estão disponíveis *on-line* no Apêndice B-9.

entre elétrons de valência e núcleos atômicos. Os valores são as energias médias para todos os elétrons no mesmo nível (por exemplo, todos os elétrons em $3p$), e são médias ponderadas de todos os estados de energia que possam surgir por causa de interações elétron-elétron, discutidas no Capítulo 11. Por essa razão, os valores não mostram as variações das energias de ionização observadas na Figura 2.10, mas constantemente tornam-se mais negativas da esquerda para a direita dentro de um período, enquanto a carga nuclear crescente atrai todos os elétrons mais fortemente.

Os orbitais atômicos dos átomos que formam as moléculas diatômicas homonuclear têm energias idênticas, e ambos os átomos contribuem igualmente para um determinado OM. Portanto, nas equações dos orbitais moleculares, os coeficientes associados aos mesmos orbitais atômicos de cada átomo (como o $2p_z$) são idênticos. Em moléculas diatômicas heteronucleares, como CO e HF, os orbitais atômicos têm energias diferentes, e um determinado OM recebe contribuições desiguais destes orbitais atômicos; a equação de OM tem um coeficiente diferente para cada um dos orbitais atômicos que contribuem para isso. À medida que as energias dos orbitais atômicos ficam mais distantes, a magnitude da interação diminui. O orbital atômico mais próximo em energia de um OM contribui mais para o OM, e seu coeficiente é maior na equação de onda.

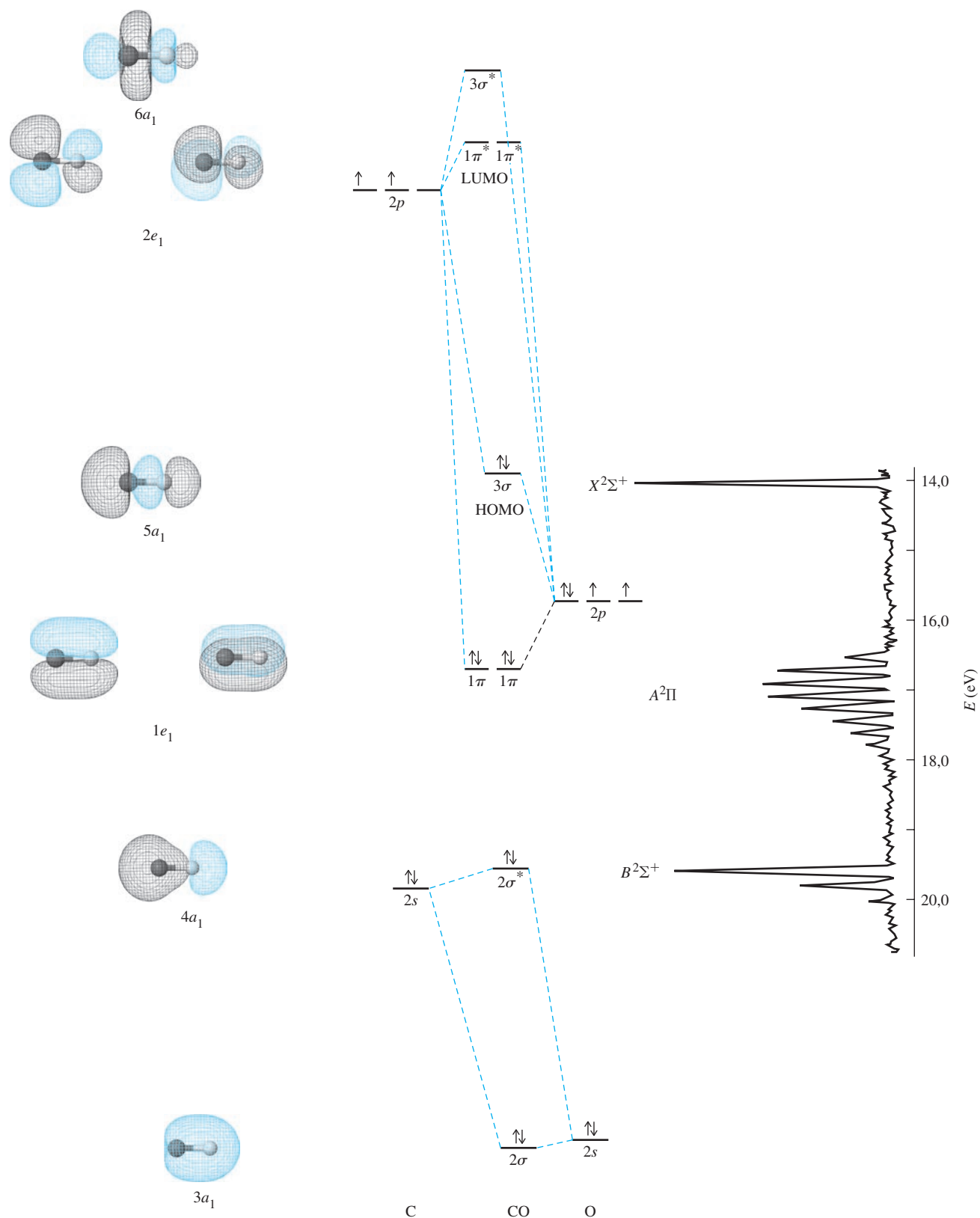


FIGURA 5.13 Orbitais moleculares e espectro fotoelétrico de CO. Os orbitais moleculares 1σ e $1\sigma^*$ são de orbitais $1s$ e não são mostrados. (Orbitais moleculares e espectro fotoelétrico de CO por Kaitlin Hellie. Reproduzido com permissão.)

Monóxido de carbono

A abordagem mais eficiente para a ligação em moléculas diatômicas heteronucleares emprega a mesma estratégia que para as moléculas diatômicas homonucleares, com uma exceção: o elemento mais eletronegativo tem orbitais atômicos em energias de potencial mais baixas do que o elemento menos eletronegativo. O monóxido de carbono, apresentado na Figura 5.13, mostra esse efeito, com o oxigênio tendo energias mais baixas para seus orbitais $2s$ e $2p$ do que os orbitais do carbono correspondentes. O resultado é que o diagrama de interação orbital para CO se assemelha ao de uma molécula diatômica homonuclear (Figura 5.5), com o lado direito (mais eletronegativo) puxado para baixo em comparação com o esquerdo. No CO, o menor conjunto de orbitais π (1π na Figura 5.13) tem energia menor do que o orbital σ com contribuição significativa dos subníveis $2p$ (3σ na Figura 5.13); a mesma ordem ocorre em N_2 . Esta é a consequência das interações significativas entre o orbital $2p_z$ do oxigênio e os orbitais $2s$ e $2p_z$ do carbono. O orbital $2p_z$ do oxigênio ($-15,85$ eV) tem energia intermediária entre os átomos de carbono $2s$ ($-19,43$ eV) e $2p_z$ ($-10,66$ eV). Portanto o equilíbrio de energia para ambas as interações é favorável.

O orbital 2σ tem maior contribuição (e aproxima-se em energia) do orbital atômico $2s$ do oxigênio de baixa energia; o orbital $2\sigma^*$ tem maior contribuição (e aproxima-se em energia) do orbital atômico $2s$ do carbono.^X No caso mais simples, o orbital ligante é semelhante em forma e energia ao orbital atômico de energia mais baixa, e o orbital antiligante é semelhante em forma e energia ao orbital atômico de maior energia. Nos casos mais complicados, como no orbital $2\sigma^*$ do CO, outros orbitais (o orbital $2p_z$ do oxigênio) também contribuem, e as formas dos orbitais moleculares e suas energias não são tão facilmente previstas. Em termos práticos, os orbitais atômicos com diferenças de energia superiores a cerca de 10 eV a 14 eV geralmente não interagem significativamente.

A hibridização dos níveis σ e σ^* , como visto nos orbitais homonucleares σ_g e σ_u , faz com que haja uma maior divisão de energia entre os níveis $2\sigma^*$ e 3σ , e o nível 3σ é superior a 1π . A forma do orbital 3σ é interessante, com um grande lóbulo na extremidade de carbono. Esta é uma consequência da capacidade dos orbitais $2s$ e $2p_z$ do carbono interagirem com o orbital $2p_z$ do oxigênio (por causa da correspondência de energia favorável em ambos os casos, como mencionado anteriormente); o orbital recebe contribuições significativas dos dois orbitais do carbono, mas só um do oxigênio, levando a um lóbulo maior na extremidade de carbono. O par de elétrons em orbitais 3σ aproxima-se mais do par isolado de carbono na estrutura de Lewis de CO, mas a densidade de elétrons ainda é deslocalizada sobre ambos os átomos.

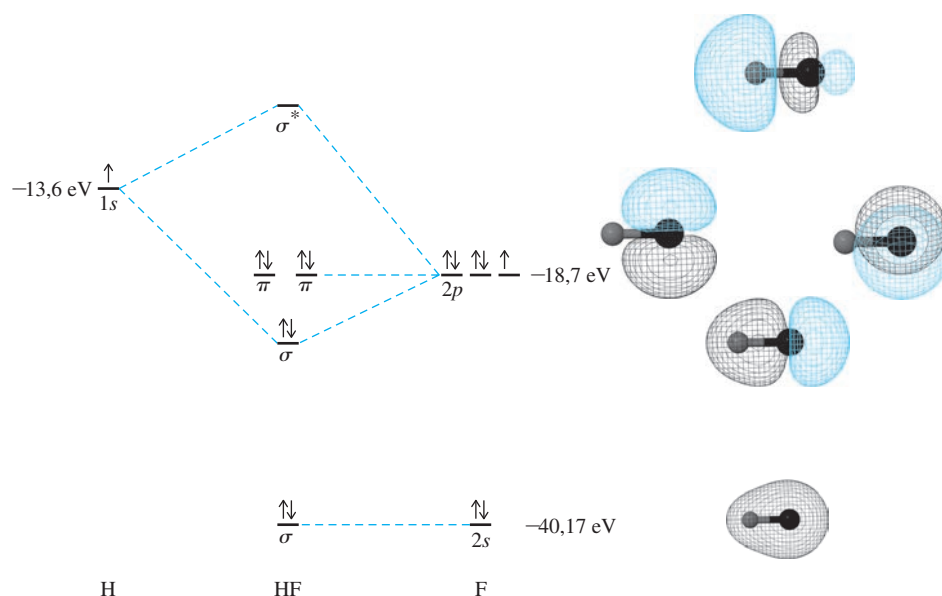
Os orbitais p_x e p_y também formam quatro orbitais moleculares, dois ligantes (1π) e dois antiligantes ($1\pi^*$). Nos orbitais ligantes, os lóbulos maiores estão concentrados no lado do oxigênio mais eletronegativo, refletindo a melhor equivalência de energia entre estes orbitais e os orbitais $2p_x$ e $2p_y$ do oxigênio. Em contraste, os lóbulos maiores dos orbitais π^* são do carbono, uma consequência da melhor equivalência destes orbitais antiligantes com orbitais $2p_x$ e $2p_y$ do carbono. A distribuição da densidade de elétrons nos orbitais 3σ e $1\pi^*$ é vital para entender como o CO liga-se a metais de transição, um tema a ser discutido em maiores detalhes nesta seção. Quando os elétrons estão preenchidos, como na Figura 5.13, os orbitais de valência formam quatro pares de ligantes e um par antiligante para uma ordem de ligação líquida de 3.^{XI}

^X Os orbitais moleculares são rotulados de maneiras diferentes. A maioria neste livro é numerada dentro de cada conjunto da mesma simetria ($1\sigma_g$, $2\sigma_g$ e $1\sigma_u$, $2\sigma_u$). Em algumas figuras de moléculas diatômicas homonucleares, considera-se que OMs $1\sigma_g$ e $1\sigma_u$ de orbitais atômicos $1s$ tenham energias mais baixas do que OMs dos orbitais de valência, e são omitidos. Vale ressaltar que as interações envolvendo orbitais nucleares são tipicamente muito fracas. Essas interações apresentam sobreposição suficientemente pobre, de modo que as energias dos orbitais resultantes são essencialmente as mesmas que as energias dos orbitais atômicos originais.

^{XI} A classificação dos orbitais σ preenchidos como “ligantes” e “antiligantes” em CO não é tão simples como, por exemplo, para H_2 , uma vez que os orbitais 2π e $2\sigma^*$ apenas mudam um pouco em energia em relação aos orbitais $2s$ do oxigênio e do carbono, respectivamente. No entanto, essas classificações orbitais são compatíveis com uma ordem de ligação tríplice para CO.

EXEMPLO 5.3

Os orbitais moleculares para HF podem ser encontrados aplicando-se a abordagem usada para CO. O orbitais $2s$ do átomo de flúor é mais de 26 eV menor do que o $1s$ do hidrogênio, então há pouca interação entre estes orbitais. O orbital $2p_z$ do flúor ($-18,65$ eV) e o $1s$ do hidrogênio ($-13,61$ eV), por outro lado, têm energias similares, permitindo-lhes que se combinem em orbitais ligantes σ e antiligantes σ^* . Os orbitais $2p_x$ e $2p_y$ do flúor permanecem não ligantes, cada um com um par de elétrons. Em geral, há um par de ligantes e três pares isolados. No entanto, os pares isolados não são equivalentes, em contraste com a abordagem dos pontos de Lewis. Os orbitais moleculares ocupados de HF preveem uma ligação polar, uma vez que todos estes orbitais são inclinados em direção ao átomo de flúor. A densidade de elétrons em HF é distribuída coletivamente mais sobre o átomo de flúor do que no átomo de hidrogênio, e o flúor, como esperado, a extremidade negativa da molécula.



EXERCÍCIO 5.3 Use uma abordagem semelhante à discussão do HF para explicar a ligação no íon hidróxido OH^- . (Exercício 5.3 de Sara Kaitlin. Reimpresso com permissão.)

Os orbitais moleculares que são tipicamente de maior interesse para as reações são o **orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO)** e o **orbital molecular de menor energia não ocupado (LUMO)**, conhecidos de maneira coletiva como **orbitais de fronteira**, porque situam-se na fronteira entre o orbital ocupado e não ocupado.[†] O diagrama OM do CO ajuda a explicar a sua reação química com metais de transição, que é diferente do previsto por considerações de eletronegatividade que sugeririam maior densidade de elétrons no oxigênio. Unicamente com base na diferença de eletronegatividade carbono-oxigênio (e sem considerar o diagrama de OM), compostos nos quais CO é ligado a metais, chamados de complexos carbonílicos, seria de se esperar a ligação como $\text{M}—\text{O}—\text{C}$ com o oxigênio mais eletronegativo ligado ao metal eletropositivo. Um impacto desta diferença de eletronegatividade dentro do modelo de OM é que os orbitais moleculares 2σ e 1π em CO apresentam maior densidade de elétrons no oxigênio mais eletronegativo (Figura 5.13). No entanto, a estrutura da grande maioria dos complexos carbonílicos de metal, tais como $\text{Ni}(\text{CO})_4$ e $\text{Mo}(\text{CO})_6$, tem átomos na ordem $\text{M}—\text{C}—\text{O}$. O HOMO de CO é 3σ , com um lóbulo maior e, portanto, maior densidade

[†] Nota do R.T.: HOMO e LUMO são abreviaturas dos termos em inglês, mas, em virtude do uso cotidiano dessas expressões dentro da realidade brasileira (na comunidade científica), elas serão aqui mantidas.

de elétrons, no carbono (como explicado acima, com base na hibridização $s-p$). O par de elétrons neste orbital é mais concentrado no átomo de carbono e pode formar uma ligação com um orbital não ocupado no metal. Os elétrons do HOMO são de maior energia (e menos estabilizados) na molécula. Estes são geralmente os mais energeticamente acessíveis para reações com orbitais não ocupados de outros reagentes. Os LUMOs são os orbitais $1\pi^*$; como o HOMO, estes se concentram sobre o carbono menos eletronegativo, uma característica que também predispõe ao CO para coordenar-se com metais através do átomo de carbono. De fato, os orbitais de fronteira podem doar elétrons (HOMO) e aceitar elétrons (LUMO) nas reações. Estes efeitos muito importantes em química de organometálica serão discutidos com mais detalhes nos Capítulos 10 e 13.

5.3.2 Compostos iônicos e orbitais moleculares

Os compostos iônicos podem ser considerados a forma limitante de polaridade em moléculas diatômicas heteronucleares. Como mencionado anteriormente, conforme os átomos que formam ligações diferem mais em eletronegatividade, a diferença de energia entre os orbitais atômicos interagindo também aumenta, e a concentração de densidade de elétrons é cada vez mais tendente para o átomo mais eletronegativo nos orbitais moleculares ligantes. No limite, o elétron é transferido completamente para o átomo mais eletronegativo, para formar um íon negativo, deixando um íon positivo com um orbital de alta energia não ocupado. Quando dois elementos com uma grande diferença de eletronegatividade (como Li e F) se combinam, o resultado é uma ligação iônica. No entanto, em termos de orbitais moleculares, podemos tratar um par de íons como fazemos com um composto covalente. Na **Figura 5.14**, são apresentados os orbitais atômicos e uma indicação aproximada de orbitais moleculares para uma molécula diatômica, LiF. Na formação da molécula diatômica LiF, o elétron do orbital $2s$ de Li é transferido para o orbital ligante formado a partir da interação entre o orbital $2s$ de Li e o orbital $2p_z$ de F. Com efeito, o orbital σ decorrente da interação de $2s/2p_z$ tem uma contribuição significativamente maior de $2p_z$ do que de $2s$ com base na grande diferença de energia. Os dois elétrons, o proveniente de Li e aquele proveniente do orbital $2p_z$ de F, são estabilizados. Observe que o nível de teoria usado para calcular as superfícies orbitais na Figura 5.14 não sugere essencialmente nenhuma covalência no LiF diatômico.

O fluoreto de lítio é encontrado como um sólido cristalino. Essa forma de LiF tem energia significativamente mais baixa do que o LiF diatômico. Em um reticulado cristalino tridimensio-

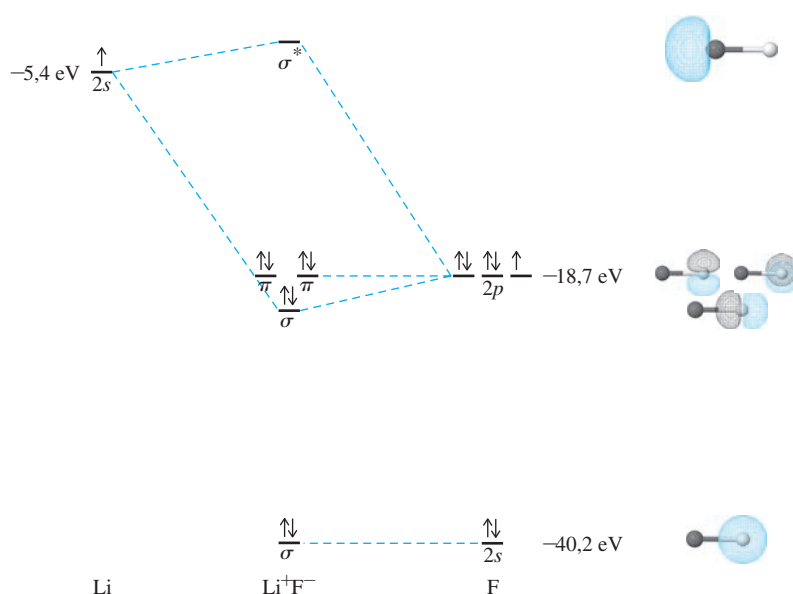


FIGURA 5.14 Orbitais moleculares de LiF aproximados. (Orbitais moleculares de LiF aproximados de Kaitlin Hellie. Reimpresso com permissão.)

nal contendo muitas fórmulas unitárias do sal, os íons são mantidos unidos por uma combinação de atração eletrostática (iônica) e ligação covalente. Há uma pequena contribuição da ligação covalente em todos os compostos iônicos, mas os sais não exibem ligações direcionais, em contraste com as moléculas com ligações altamente covalentes que adotam geometrias previstas pelo modelo RPECV. No LiF altamente iônico, cada íon Li^+ está circundado por seis íons F^- , cada qual por sua vez está circundado por seis íons Li^+ . Os orbitais na estrutura cristalina formam bandas de energia, e serão descritas no Capítulo 7.

A adição dessas etapas elementares, começando com Li sólido e F_2 gasoso, resulta na formação dos íons em fase gasosa correspondentes e prevê a mudança de entalpia líquida para esta variação química:

Passo elementar	Mudanças físicas/químicas	ΔH° (kJ mol^{-1}) ^{XII}
$\text{Li}(s) \longrightarrow \text{Li}(g)$	Sublimação	161
$\text{Li}(g) \longrightarrow \text{Li}^+(g) + e^-$	Ionização	520
$\frac{1}{2}\text{F}_2(g) \longrightarrow \text{F}(g)$	Dissociação de ligação	79
$\text{F}(g) + e^- \longrightarrow \text{F}^-(g)$	–Afinidade eletrônica	–328
$\text{Li}(s) + \frac{1}{2}\text{F}_2(g) \longrightarrow \text{Li}^+(g) + \text{F}^-(g)$	Formação de íons em fase gasosa de elementos em seus estados padrão	432

A variação da energia livre ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$) deve ser negativa para uma reação ocorrer espontaneamente. O ΔH positivo e muito grande (432 kJ mol^{-1}) associado com a formação destes íons em fase gasosa torna o ΔG positivo para esta variação, apesar de seu ΔS positivo. No entanto, se combinarmos estes íons isolados, a grande atração coulombiana entre eles resulta em uma diminuição drástica na energia eletrônica, liberando 755 kJ mol^{-1} , na formação de pares de íons Li^+F^- gasosos e 1050 kJ mol^{-1} , na formação de um cristal de LiF contendo 1 mol de cada íon.

Passo elementar	Alteração química	ΔH° (kJ mol^{-1})
$\text{Li}^+(g) + \text{F}^-(g) \longrightarrow \text{LiF}(g)$	Formação de pares de íons gasosos	–755
$\text{Li}^+(g) + \text{F}^-(g) \longrightarrow \text{LiF}(s)$	Formação de sólidos cristalinos	–1050

A **entalpia de rede** para a formação do cristal é suficientemente grande e negativa para tornar ΔG para $\text{Li}(s) + \frac{1}{2}\text{F}_2(g) \longrightarrow \text{LiF}(s)$ negativo. Consequentemente, a reação é espontânea, apesar da contribuição endotérmica líquida para gerar íons gasosos a partir de elementos de origem e a variação negativa da entropia associada com íons em fase gasosa que se coalescem para formar um sólido cristalino.

5.4 Orbitais moleculares para moléculas maiores

Os métodos descritos anteriormente para moléculas diatômicas podem ser estendidos para moléculas que consistam de três ou mais átomos, contudo essa abordagem se torna mais desafiadora

^{XII} Embora a energia de ionização e a afinidade eletrônica sejam formalmente variações da energia interna (ΔU), são equivalentes às variações de entalpia, uma vez que $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$ e $\Delta V = 0$ para os processos que definem a energia de ionização e a afinidade eletrônica.

à medida que as moléculas tornam-se mais complexas. Primeiramente consideraremos vários exemplos de moléculas lineares, para ilustrar o conceito de grupos de orbitais e então proceder às moléculas que se beneficiam da aplicação de métodos formais da teoria de grupos.

5.4.1 FHF⁻

O íon linear FHF⁻, um exemplo de ligação hidrogênio muito forte que pode ser descrito como uma interação covalente,⁹ fornece uma introdução conveniente ao conceito de **grupos de orbitais**, coleções de orbitais correspondentes em átomos mais externos. Para gerar um conjunto de grupos de orbitais, usaremos os orbitais de valência dos átomos de flúor, como mostrado na **Figura 5.15**. Em seguida, analisaremos quais orbitais do átomo central têm a simetria adequada para interagir com grupos de orbitais.

Os grupos de orbitais de menor energia são compostos de orbitais 2s dos átomos de flúor. Estes orbitais também têm sinais iguais a suas funções de onda (grupo de orbital 1) ou sinais opostos (grupo de orbital 2). Esses grupos de orbitais devem ser vistos como conjuntos de orbitais que potencialmente poderiam interagir com orbitais do átomo central. Grupos de orbitais são as mesmas combinações que formaram os orbitais ligantes e orbitais antiligantes em moléculas diatômicas (por exemplo, $p_{xa} + p_{xb}$, $p_{xa} - p_{xb}$), mas agora estão separados pelo átomo central. Os grupos de orbitais 3 e 4 são derivados dos orbitais $2p_z$ do flúor, em um caso tendo lóbulos com correspondência de sinais que apontam em direção ao centro (orbital 3) e no outro caso com sinais opostos, apontando em direção ao centro (orbital 4). Grupos de orbitais 5 a 8 são derivados dos orbitais $2p_x$ e $2p_y$ do flúor, que são mutuamente paralelos e podem ser combinados de acordo com sinais iguais (orbitais 5 e 7) ou opostos (orbitais 6 e 8) aos de suas funções de onda.

O átomo de hidrogênio central em FHF⁻, apenas com seu orbital 1s disponível para ligação, é apenas elegível com base em sua simetria para interagir com os grupos de orbitais 1 e 3; o orbital 1s é não ligante em relação aos outros grupo orbitais. Estas combinações de orbitais ligantes e antiligantes são mostradas na **Figura 5.16**.

Qual interação, do orbital 1s do hidrogênio com o grupo de orbital 1 ou 3, respectivamente, é provável de ser mais forte? A energia potencial do orbital 1s do hidrogênio (-13,61 eV) corresponde muito mais com os orbitais $2p_z$ do flúor (-18,65 eV) do que com seus orbitais 2s (-40,17 eV). Consequentemente, espera-se que a interação com os orbitais $2p_z$ (grupo de orbital 3) seja mais forte do que com os orbitais 2s (grupo de orbital 1). O orbital 1s do hidrogênio não pode interagir com grupos de orbitais 5 a 8. Esses orbitais são não ligantes.

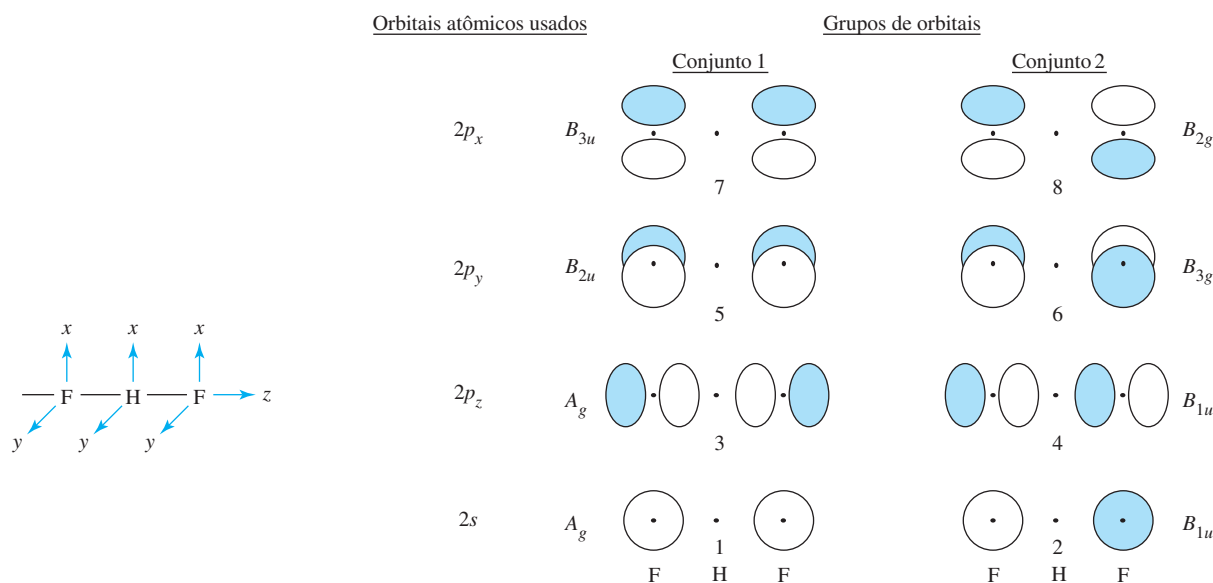


FIGURA 5.15 Grupos de orbitais.

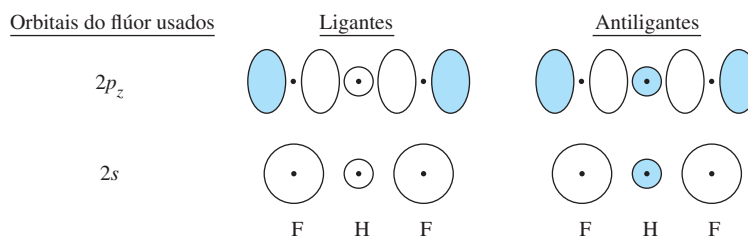


FIGURA 5.16 Interação de grupo de orbitais do flúor com o orbital 1s do hidrogênio.

Os orbitais moleculares para FHF^- estão na Figura 5.17. Ao traçar diagramas de energia orbital molecular das espécies poliatômicas, mostramos os orbitais do átomo central na extrema esquerda, os grupos de orbitais dos átomos circundantes na extrema direita e os orbitais moleculares resultantes no meio.

Cinco dos seis grupos de orbitais derivados dos orbitais $2p$ do flúor não interagem com o átomo central. Esses orbitais permanecem essencialmente não ligantes e contém pares isolados de elétrons.

É importante reconhecer que cada um desses “pares isolados” está deslocalizado por dois átomos de flúor, uma perspectiva diferente daquela proporcionada pelo modelo de pontos de Lewis, onde estes pares são associados com átomos únicos. Há uma leve interação entre orbitais nos átomos de flúor não vizinhos, mas não o suficiente para alterar significativamente as suas energias, pois os átomos de flúor até agora são tão separados (229 pm, mais de duas vezes a distância de 91,7 pm entre hidrogênio e flúor em HF). Como já descrito, o sexto grupo de orbital $2p$, o $2p_z$ remanescente (número 3) interage com o orbital $1s$ do hidrogênio para dar dois orbitais moleculares, um ligante e um antiligante. Um par de elétrons ocupa o orbital ligante. Os grupos de orbitais dos orbitais $2s$ dos átomos de flúor são muito inferiores em energia ao orbital $1s$ do átomo de hidrogênio, e são essencialmente não ligantes. Os grupos de orbitais 2 e 4, embora essencialmente não ligantes, são ligeiramente estabilizados e desestabilizados, respectivamente, por causa de um fenômeno de hibridização análogo à hibridização $s-p$. Esses grupos de orbitais são elegíveis para interagir, uma vez que possuem a mesma simetria. Essa questão geral será discutida mais à frente neste capítulo.

A abordagem de Lewis para a ligação requer dois elétrons para representar uma única ligação entre dois átomos e resultaria em quatro elétrons em torno do átomo de hidrogênio de FHF^- . O modelo de orbital molecular, por outro lado, sugere que uma ligação de 2 elétrons deslocalizados sobre *três* átomos (uma ligação em 3 centros, 2 elétrons). A ligação OM na Figura 5.17 formada pelo grupo de orbital 3 mostra como a aproximação do orbital molecular representa tal ligação: dois elétrons ocupam um orbital de pouca energia formado pela interação de todos os três átomos (um átomo central e um grupo de orbital de dois átomos). Os elétrons restantes estão nos grupos de orbitais derivados dos orbitais $2s$, p_x e p_y do flúor, essencialmente com a mesma energia que os orbitais atômicos.

Em geral, orbitais moleculares ligantes derivados de três ou mais átomos, como da Figura 5.17, são mais estabilizados em relação a seus orbitais de origem do que os orbitais moleculares ligantes que surgem a partir de orbitais em somente dois átomos. Elétrons em orbitais moleculares ligantes, consistindo de mais de dois átomos experimentam atração de núcleos múltiplos e são deslocalizados sobre um espaço maior em relação aos elétrons em OMs ligantes compostos de dois átomos. Ambas as características levam à maior estabilização em sistemas maiores. No entanto, a energia total de uma molécula é a soma das energias de todos os elétrons em todos os orbitais ocupados. FHF^- tem uma energia de ligação de 212 kJ mol^{-1} e distâncias F—H de 114,5 pm. HF tem uma energia de ligação de 574 kJ mol^{-1} e uma distância de ligação F—H de 91,7 pm.¹⁰

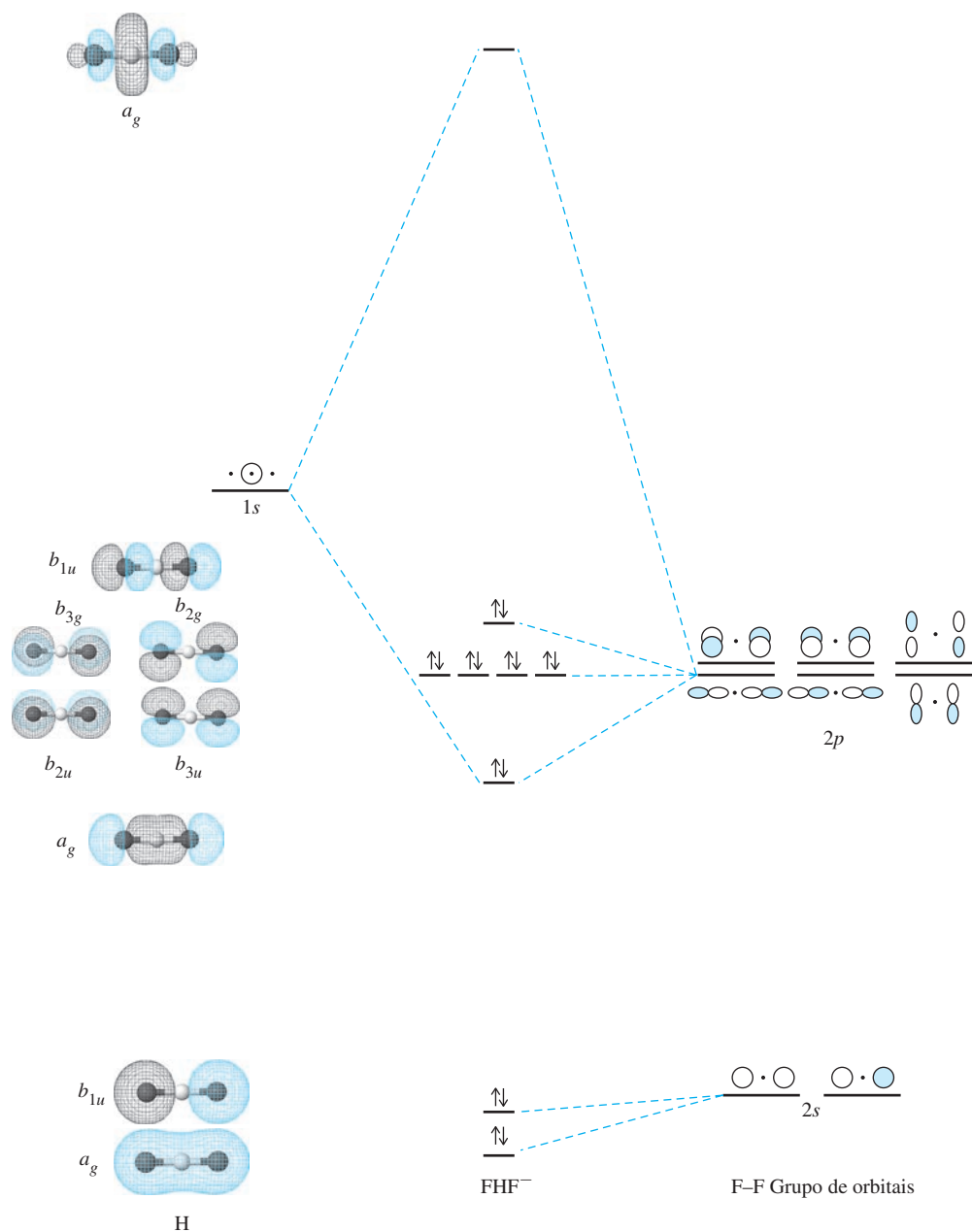


FIGURA 5.17 Diagrama dos orbitais moleculares de FHF^- . (Diagrama de orbitais moleculares de FHF de Kaitlin Hellie. Reimpresso com permissão.)

EXERCÍCIO 5.4

Esboce os níveis de energia e os orbitais moleculares para o íon H_3^+ linear.

5.4.2 CO_2

A abordagem utilizada até agora pode ser aplicada a outras espécies lineares, como CO_2 , N_3^- e BeH_2 – para considerar como os orbitais moleculares podem ser construídos com base nas interações de grupo de orbitais com orbitais do átomo central. No entanto, precisamos também de um método para entender a ligação em moléculas mais complexas. Primeiro, ilustraremos esta abordagem usando o dióxido de carbono, outra molécula linear com uma descrição de orbital molecular mais complicada do que FHF^- . A seguinte abordagem gradual permite o exame das moléculas mais complexas:

1. Determine o grupo de pontos da molécula. Se for linear, a substituição de um grupo de pontos mais simples que mantém a simetria dos orbitais (ignorando os sinais da função de onda) torna o processo mais fácil. É útil substituir D_{2h} para $D_{\infty h}$ e C_{2v} para $C_{\infty v}$. Essa substituição mantém a simetria dos orbitais, sem a necessidade de usar eixos de rotação infinitos.^{XIII}
2. Atribuir as coordenadas x , y e z para os átomos, escolhidos por conveniência. A experiência é o melhor guia aqui. Uma regra geral é que o *eixo de rotação de maior ordem da molécula é atribuído como o eixo z do átomo central*. Em moléculas não lineares, os eixos y e dos átomos mais externos são escolhidos para apontar para o átomo central.
3. Construa uma representação (reduzível) para a combinação dos orbitais s de valência sobre os átomos mais externos. Se o átomo externo não for o hidrogênio, repita o processo, encontre as representações para cada um dos outros conjuntos de orbitais do átomo externo (por exemplo, p_x , p_y e p_z). Como no caso dos vetores descritos no Capítulo 4, qualquer orbital que mude de posição durante uma operação de simetria contribui com zero para o caráter da representação resultante; qualquer orbital que permaneça na posição original – como um orbital p que mantém a sua posição e direção (sinais de seus lóbulos orbitais) – contribui com 1; e qualquer orbital que permaneça na posição original, com os sinais de seus lóbulos invertidos, contribui com -1 .
4. Reduza cada representação desde o passo 3 para suas representações irreduzíveis. Isso é equivalente a encontrar a simetria dos **grupos de orbitais** ou as **combinações lineares adaptadas à simetria (CLASs)** dos orbitais. Os grupos de orbitais são, portanto, as combinações de orbitais atômicos que correspondem à simetria das representações irreduzíveis.
5. Identifique os orbitais atômicos do átomo central com as mesmas simetrias (representações irreduzíveis) como aquelas encontradas na Etapa 4.
6. Combine os orbitais atômicos do átomo central e os grupos de orbitais com simetria e energia semelhante para formar orbitais moleculares. O número total de orbitais moleculares formados deve ser igual ao número de orbitais atômicos usados de todos os átomos.^{XIV}

Em resumo, o processo usado na criação de orbitais moleculares é combinar as simetrias dos grupos de orbitais, usando suas representações irreduzíveis, com as simetrias dos orbitais do átomo central. Se as simetrias coincidirem e as energias forem semelhantes, há uma interação – tanto ligante quanto antiligante – caso contrário, não há interação.

No CO_2 os grupos de orbitais para os átomos de oxigênio são idênticos aos grupos de orbitais para os átomos de flúor em FHF^- (Figura 5.15), mas o átomo do carbono central em CO_2 tem orbitais s e p capazes de interagir com os grupos de orbitais do átomo de oxigênio. Como na discussão de FHF^- , as interações de grupo de orbital-orbital atômico de CO_2 serão o foco.

1. **Grupo de pontos:** CO_2 tem simetria $D_{\infty h}$ então o grupo de pontos D_{2h} será usado.
2. **Sistema de coordenadas:** o eixo z é escolhido como o eixo C_{∞} , e as coordenadas y e z são escolhidas da mesma forma que no exemplo de FHF^- (Figura 5.18).
3. **Representações reduzíveis para orbitais do átomo externo:** em CO_2 são os orbitais $2s$ e os orbitais $2p$ do oxigênio. Eles podem ser agrupados em quatro conjuntos (Figura 5.18). Por exemplo, o par de orbitais $2s$ sobre os átomos de oxigênio tem a seguinte representação:

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
$\Gamma(2_s)$	2	2	0	0	0	0	2	2

^{XIII} Essa abordagem às vezes é referida como uma “descida em simetria”.

^{XIV} Usamos letras minúsculas sobre os orbitais moleculares, com maiúsculas para os orbitais atômicos e representações em geral. Essa prática é comum, mas não é universal.

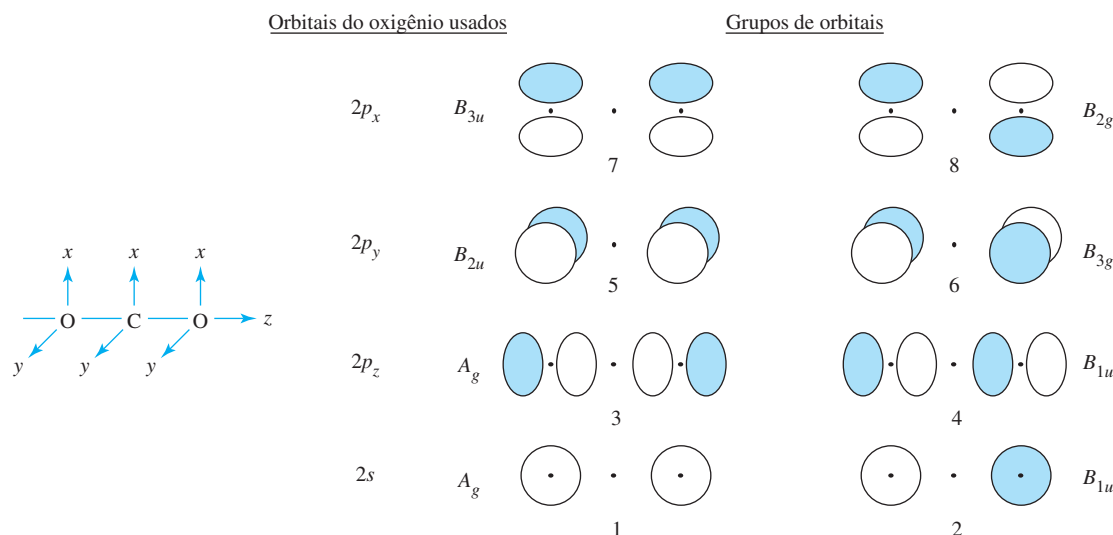


FIGURA 5.18 Simetria dos grupos de orbitais em CO_2 .

Os outros grupos de orbitais têm as seguintes representações:

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
$\Gamma(2p_z)$	2	2	0	0	0	0	2	2
$\Gamma(2p_x)$	2	-2	0	0	0	0	2	-2
$\Gamma(2p_y)$	2	-2	0	0	0	0	-2	2

4. Grupos de orbitais de representações redutíveis: Cada uma das representações da Etapa 3 pode ser reduzida pelo procedimento descrito na Seção 4.4.2. Por exemplo, a representação $\Gamma(2s)$ é reduzida para $A_g + B_{1u}$:

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1

Quando esse procedimento é realizado para cada representação, as representações descrevem as propriedades de simetria dos grupos de orbitais do átomo oxigênio para CO_2 , mostradas com os rótulos D_{2h} apropriados na Figura 5.18. Note que esses grupos de orbitais são os mesmos que os deduzidos pela inspeção para os átomos de flúor em FHF^- .

EXERCÍCIO 5.5

Usando a tabela de caráter de D_{2h} mostrada, verifique se os grupos de orbitais na Figura 5.18 correspondem a suas representações irreduzíveis.

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2, y^2, z^2
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	R_y	xz
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R_x	yz
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	z	
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	y	
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	x	

5. Orbitais apropriados no átomo central: para determinar quais orbitais atômicos do carbono são de simetria correta para interagir com os grupos de orbitais, consideraremos cada grupo de orbital separadamente. Os orbitais atômicos do carbono são mostrados na [Figura 5.19](#) com marcadores de simetria no grupo de pontos D_{2h} .

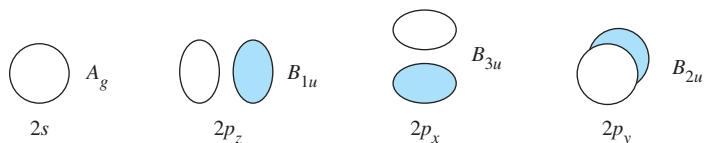


FIGURA 5.19 Simetria dos orbitais atômicos do carbono no grupo de pontos D_{2h} .

A tabela de caracteres D_{2h} mostra a simetria desses orbitais. Por exemplo, B_{1u} tem a simetria do eixo z e dos orbitais p_z do oxigênio; eles são inalterados pelas operações E , $C_2(z)$, $\sigma(xz)$ e $\sigma(yz)$, e as operações $C_2(y)$, $C_2(x)$, i e $\sigma(xy)$ invertem seus sinais.

6. Formação de orbitais moleculares: os grupos de orbitais 1 e 2 na [Figura 5.20](#), formados pela adição e subtração dos orbitais $2s$ do oxigênio, têm simetria A_g e B_{1u} , respectivamente. O grupo de orbital 1 é de simetria adequada para interagir com o orbital $2s$ do carbono (ambos têm simetria A_g), e grupo de orbital 2 é de simetria adequada para interagir com o orbital $2p_z$ de carbono (ambos têm simetria B_{1u}).

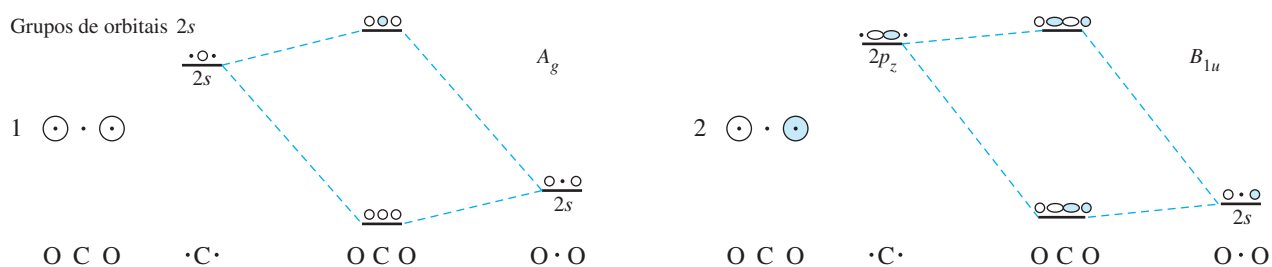


FIGURA 5.20 Grupos de orbitais 1 e 2 para CO_2 .

Os grupos de orbitais 3 e 4 na [Figura 5.21](#), formados pela adição e subtração dos orbitais $2p_z$ do oxigênio, também tem simetrias A_g e B_{1u} . Portanto, o grupo de orbital 3 também pode interagir com $2s$ do carbono e o grupo de orbital 4 também pode interagir com $2p_z$ do carbono.

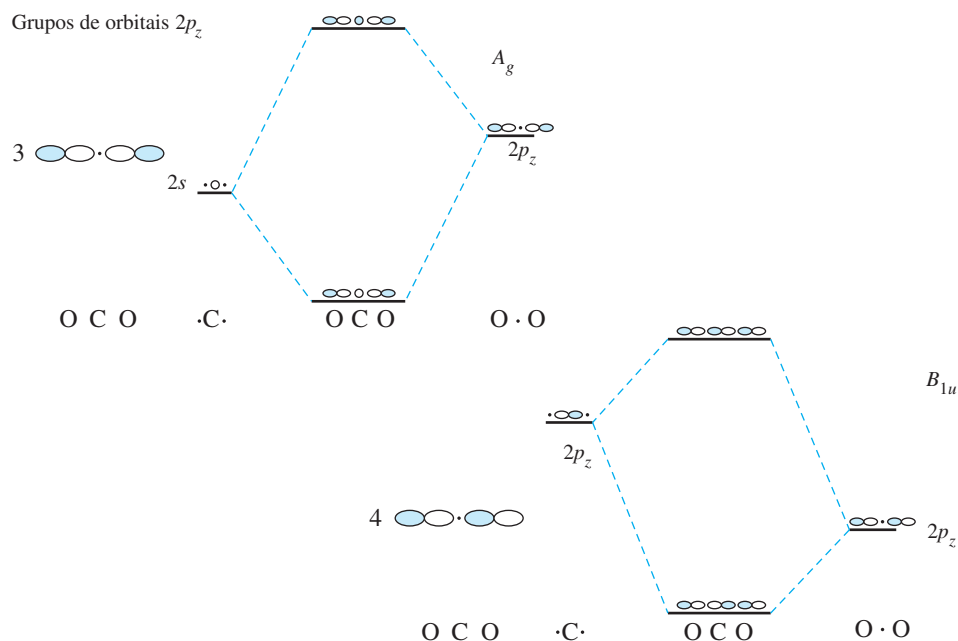


FIGURA 5.21 Grupos de orbitais 3 e 4 para CO_2 .

Com efeito, os orbitais $2s$ e $2p_z$ do carbono têm dois conjuntos possíveis de grupos de orbitais com o qual podem interagir; todas as quatro interações nas Figuras 5.20 e 5.21 são permitidas pela simetria. É necessário estimar qual dessas interações espera-se que seja mais forte pela análise das energias potenciais dos orbitais $2s$ e $2p$ do carbono e oxigênio dadas na Figura 5.22.

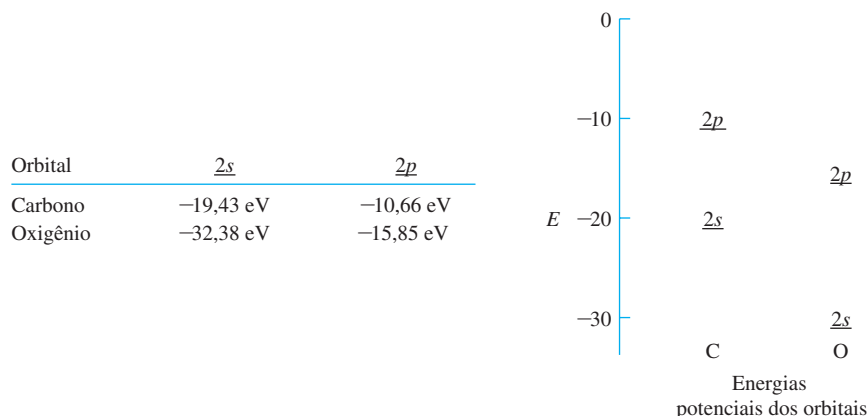


FIGURA 5.22 Energias potenciais dos orbitais de carbono e oxigênio.

As interações são mais fortes entre os orbitais com energias semelhantes. O equilíbrio de energia entre o grupo de orbital 3 e o orbital $2s$ do carbono é muito melhor (uma diferença de 3,58 eV) do que da energia entre o grupo de orbital 1 e $2s$ do carbono (uma diferença de 12,95 eV). Portanto, a interação principal é entre orbitais $2p_z$ do oxigênio e o orbital $2s$ do carbono. O grupo de orbital 2 também tem uma energia muito baixa para ter interação forte com o carbono p_z (uma diferença de 21,72 eV), então o diagrama orbital molecular final na Figura 5.25 mostra apenas uma leve interação com orbitais do carbono para o grupo de orbital 2.

EXERCÍCIO 5.6

Usando as energias potenciais dos orbitais, mostre que esse grupo de orbital 4 é mais provável do que o grupo de orbital 2 de interagir fortemente com o orbital $2p_z$ do carbono.

O orbital $2p_y$ do carbono tem simetria B_{2u} e interage com o grupo de orbital 5 (Figura 5.23). O resultado é a formação de dois orbitais moleculares π , um ligante e um antiligante. No entanto, não há nenhum orbital do carbono com simetria B_{3g} para interagir com o grupo de orbital 6, também formado pela combinação de orbitais $2p_y$ do oxigênio. Portanto, o grupo de orbital 6 é não ligante.

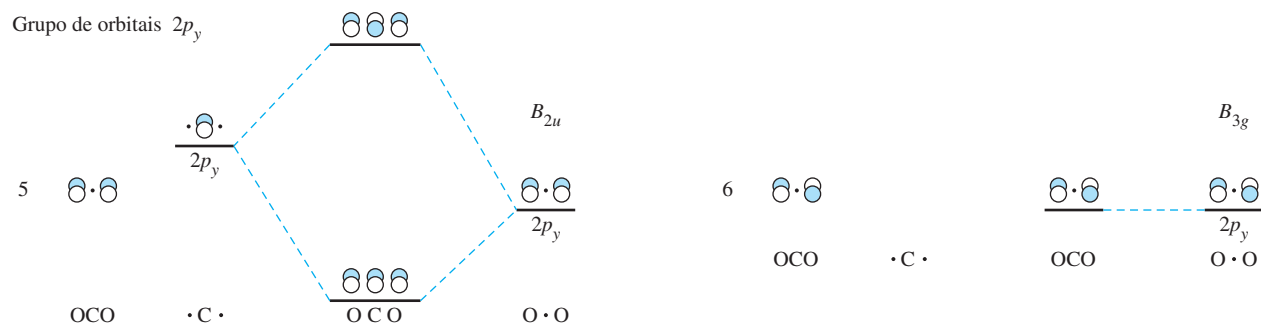


FIGURA 5.23 Grupos de orbitais 5 e 6 para CO_2 .

As interações dos orbitais $2p_x$ são semelhantes às dos orbitais $2p_y$. O grupo de orbital 7, com simetria B_{3u} , interage com o orbital $2p_x$ do carbono para formar orbitais ligantes π e orbitais antiligantes, enquanto o grupo de orbital 8 é não ligante (Figura 5.24).

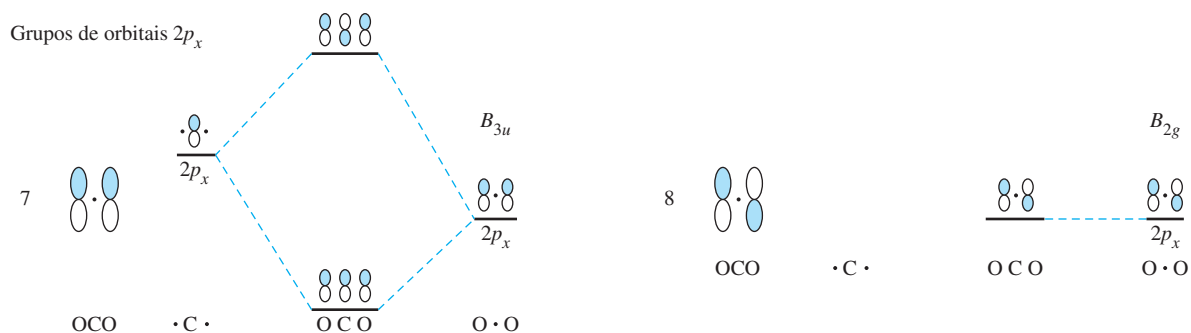


FIGURA 5.24 Grupos de orbitais 7 e 8 para CO_2 .

O diagrama orbital molecular de CO_2 é mostrado na Figura 5.25. Os dezesseis elétrons de valência ocupam, a partir de baixo, dois orbitais σ essencialmente não ligantes, dois orbitais σ ligantes, dois orbitais π ligantes e dois orbitais π não ligantes. Em outras palavras, dois dos pares de elétrons ligantes estão em orbitais σ , dois estão em orbitais π e há quatro ligações na

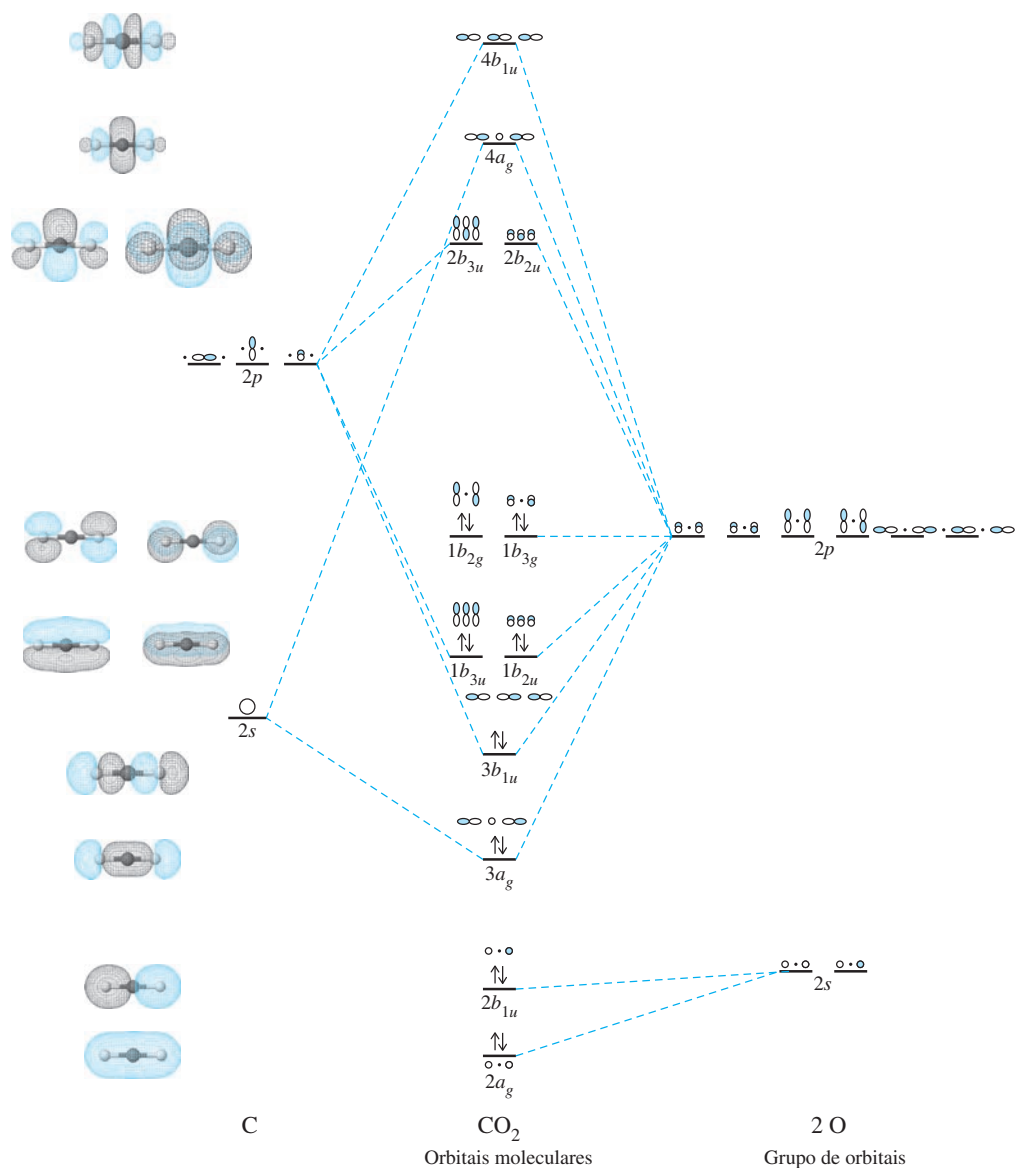


FIGURA 5.25 Orbitais moleculares de CO_2 . (Orbitais moleculares de CO_2 de Kaitlin Hellie. Reimpresso com permissão.)

molécula, como esperado. Como em FHF^- , todos os orbitais moleculares ocupados são orbitais de 3 centros, 2 elétrons.

Os orbitais moleculares de espécies triatômicas lineares relacionadas – como N_3^- , CS_2 e OCN^- – podem ser determinados da mesma forma. Os orbitais moleculares das espécies poliatômicas mais longas podem ser determinados por um método semelhante. Exemplos de ligação em sistemas π lineares e cíclicos são tratados no Capítulo 13.

EXERCÍCIO 5.7

Prepare um diagrama orbital molecular para o íon azida N_3^- .

EXERCÍCIO 5.8

Prepare um diagrama orbital molecular para a molécula de BeH_2 . (Considere uma energia potencial orbital de $-6,0$ eV para orbitais $2p$ do Be. Este conjunto de orbitais deve ser levado em conta, mesmo que esteja não ocupado em um átomo de Be livre.)

Este processo pode ser estendido para obtermos os valores numéricos dos coeficientes dos orbitais atômicos usados nos orbitais moleculares.^{11,12} Os coeficientes podem ser pequenos ou grandes, positivos ou negativos, similares ou completamente diferentes, dependendo das características do orbital sob consideração. Pacotes de *softwares* estão disponíveis para calcular esses coeficientes e gerar os diagramas ilustrativos que descrevem os orbitais moleculares. Exemplos de problemas que usam *software* de modelagem molecular para gerar orbitais moleculares de uma variedade de moléculas estão incluídos nos problemas no final deste capítulo e nos capítulos posteriores. Uma discussão de tais métodos computacionais vai além do escopo deste texto.

5.4.3 H_2O

Os orbitais moleculares de moléculas não lineares podem ser determinados por procedimentos semelhantes. A água é um exemplo útil:

1. A água é uma molécula angular com um eixo C_2 através do oxigênio e dois planos especulares que se cruzam ao longo deste eixo (Figura 5.26). O grupo de pontos é C_{2v} .
2. O eixo C_2 é escolhido como o eixo z e o plano xz como o plano da molécula.^{xv} Como os orbitais $1s$ do hidrogênio não tem direcionalidade, não é necessário atribuir eixos para os átomos de hidrogênio.
3. Os átomos de hidrogênio determinam a simetria da molécula e seus orbitais $1s$ formam a base de uma representação redutível. Os caracteres de cada operação para os orbitais $1s$ de átomo de hidrogênio são facilmente obtidos, Γ . A soma das contribuições para o caractere (1, 0 ou -1 , como descrito anteriormente) para cada operação de simetria é o caractere para tal operação na representação. A lista completa de todas as operações do grupo é a representação redutível para os orbitais atômicos:

A operação E deixa os dois orbitais do hidrogênio inalterados, para um caractere de 2.

Rotação C_2 altera os orbitais, então cada um contribui com 0, para um caráter total de 0.

A reflexão no plano da molécula (σ_v) deixa os dois hidrogênios inalterados, para um caractere de 2.

A reflexão perpendicular ao plano (σ'_v) alterna os dois orbitais, para um caractere de 0.

A Etapa 3 está resumida na Tabela 5.3.

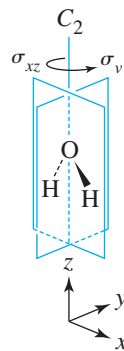


FIGURA 5.26 Simetria da molécula de água.

^{xv} Também podemos selecionar o plano yz como o da molécula. Isso resulta em $\Gamma = A_1 + B_2$ e alterna os rótulos de b_1 e b_2 dos orbitais moleculares.

TABELA 5.3 Representações para as operações de simetria C_{2v} , para átomos de hidrogênio na águaTabela de caracteres C_{2v}

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz

$$\begin{bmatrix} H_a' \\ H_b' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} H_a \\ H_b \end{bmatrix} \text{ para a operação de identidade}$$

$$\begin{bmatrix} H_a' \\ H_b' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} H_a \\ H_b \end{bmatrix} \text{ para a operação de } C_2$$

$$\begin{bmatrix} H_a' \\ H_b' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} H_a \\ H_b \end{bmatrix} \text{ para o plano de reflexão } (xz) \sigma_v$$

$$\begin{bmatrix} H_a' \\ H_b' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} H_a \\ H_b \end{bmatrix} \text{ para o } \sigma_v' \text{ (plano } yz)$$

A Γ representação redutível = $A_1 + B_1$:

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$	
Γ	2	0	2	0	
A_1	1	1	1	1	z
B_1	1	-1	1	-1	x

4. A representação Γ pode ser reduzida para as representações irreduzíveis $A_1 + B_1$, representando as simetrias dos grupos de orbitais. Na etapa 5 esses grupos de orbitais serão correspondidos com orbitais do oxigênio de simetrias correspondentes.

5. O primeiro passo para deduzir os orbitais moleculares é combinar os dois orbitais $1s$ de hidrogênio, para chegar aos grupos de orbitais. Sua soma, $\frac{1}{\sqrt{2}}[\Psi(H_a) + \Psi(H_b)]$, tem simetria A_1 (este é o grupo de orbital em que as funções de onda de $1s$ têm sinais iguais); sua diferença, $\frac{1}{\sqrt{2}}[(\Psi(H_a) - \Psi(H_b))]$, tem simetria B_1 (o grupo de orbital em que as funções de onda de $1s$ têm sinais opostos) como mostrado na **Figura 5.27**. Essas equações definem

os grupos de orbitais, ou combinações lineares adaptadas à simetria. Neste caso, os orbitais atômicos $1s$ combinados são idênticos e contribuem igualmente para cada orbital do grupo. Isto significa que os coeficientes para cada único orbital atômico $1s$ nas equações do grupo de orbital tem a mesma magnitude. Estes coeficientes refletem também a exigência de normalização discutida na Seção 2.2; a soma dos quadrados dos coeficientes para cada orbital atômico deve ser igual a 1 quando todos os grupos de orbitais, incluindo um dado orbital atômico, são considerados. Neste caso, o fator de normalização é $\frac{1}{\sqrt{2}}$. Em geral, o fator de normalização (N) para um grupo de orbital é

$$N = \frac{1}{\sqrt{\sum c_i^2}}$$

Orbitais do hidrogênio	E	C_2	σ_v	σ_v'
B_1 $H_a - H_b$ Caracteres	 1	 -1	 1	 -1
A_1 $H_a + H_b$ Caracteres	 1	 1	 1	 1
	a b	a b	a b	a b
Orbitais do oxigênio	E	C_2	σ_v	σ_v'
p_y B_2 Caracteres	 1	 -1	 -1	 1
p_x B_1 Caracteres	 1	 -1	 1	 -1
p_z A_1 Caracteres	 1	 1	 1	 1
s A_1 Caracteres	 1	 1	 1	 1

FIGURA 5.27 Simetria dos grupos de orbitais e atômicos na molécula de água.

TABELA 5.4 Orbitais moleculares para água

Simetria	Orbitais moleculares		Orbitais atômicos do oxigênio		Grupos de orbitais dos átomos de hidrogênio	Descrição
B_1	ψ_6	=	$c_9\psi(p_x)$	+	$c_{10}[\psi(H_a) - \psi(H_b)]$	Antiligante (c_{10} é negativo)
A_1	ψ_5	=	$c_7\psi(s)$	+	$c_8[\psi(H_a) + \psi(H_b)]$	Antiligante (c_8 é negativo)
B_2	ψ_4	=	$\psi(p_y)$			Não ligante
A_1	ψ_3	=	$c_5\psi(p_z)$	+	$c_6[\psi(H_a) + \psi(H_b)]$	Levemente ligante (c_6 é pequeno)
B_1	ψ_2	=	$c_3\psi(p_x)$	+	$c_4[\psi(H_a) - \psi(H_b)]$	Ligante (c_4 é positivo)
A_1	ψ_1	=	$c_1\psi(s)$	+	$c_2[\psi(H_a) + \psi(H_b)]$	Ligante (c_2 é positivo)

Onde c_i = coeficientes sobre os orbitais atômicos. Cada grupo de orbital é tratado como um orbital único para a combinação com os orbitais atômicos do oxigênio.

As simetrias dos orbitais atômicos $2s$ e $2p$ do oxigênio podem ser atribuídas e confirmadas utilizando a tabela de caracteres C_{2v} . Os eixos x , y e z e as funções mais complexas auxiliam na atribuição de representações para os orbitais atômicos. Neste caso:

O orbital s fica inalterado por todas as operações, por isso tem simetria A_1 ; um orbital s é totalmente simétrico.

O orbital p_x tem a simetria B_1 do eixo x .

O orbital p_y tem a simetria B_2 do eixo y .

O orbital p_z tem a simetria A_1 do eixo z .

6. Os orbitais atômicos e os grupos de orbitais com a mesma simetria são combinados em orbitais moleculares, conforme listado na [Tabela 5.4](#) e mostrado na [Figura 5.28](#). Eles são numerados Ψ_1 até Ψ_6 na ordem da sua energia, com 1 sendo a mais baixa e 6, a mais alta.

O grupo de orbital A_1 combina-se com os orbitais s e p_z do oxigênio para formar três orbitais moleculares (três orbitais atômicos ou grupos de orbitais formando três orbitais moleculares): Ψ_1 , Ψ_3 e Ψ_5 . A energia do orbital molecular Ψ_1 é apenas ligeiramente inferior à energia relativa do orbital $2s$ do oxigênio; Ψ_1 pode ser considerado relativamente não ligante.¹³ Os elétrons que ocupam Ψ_1 representam um dos pares isolados na estrutura de elétron-pontos de Lewis da água, um par com alta probabilidade de ser encontrado com o oxigênio. Conforme o esperado com base no equilíbrio de energia relativamente próximo entre o subnível $2p$ do oxigênio e os grupos de orbitais do hidrogênio, Ψ_3 recebe contribuição significativa do p_z do oxigênio; Ψ_3 é um orbital ligante. Ψ_5 é antiligante e tem contribuição significativamente maior do p_z do oxigênio do que do $2s$ do oxigênio.

O grupo de orbital B_1 do hidrogênio combina-se com o orbital p_x de oxigênio para formar dois OMs, um ligante e um antiligante (Ψ_2 e Ψ_6). O p_y do oxigênio (Ψ_4 , com simetria B_2) não coincide com a simetria dos grupo orbitais $1s$ do hidrogênio e, portanto, é não ligante. Este par de elétrons representa o segundo par isolado na estrutura de Lewis da água. Vale ressaltar que os pares não ligantes proporcionados pelo modelo OM da água não são equivalentes aos do modelo de Lewis. Em geral, existem dois orbitais ligantes (Ψ_2 , Ψ_3), um orbital não ligante (Ψ_4), um orbital essencialmente não ligante (Ψ_1) e dois orbitais antiligantes (Ψ_5 , Ψ_6). O orbital $2s$ do oxi-

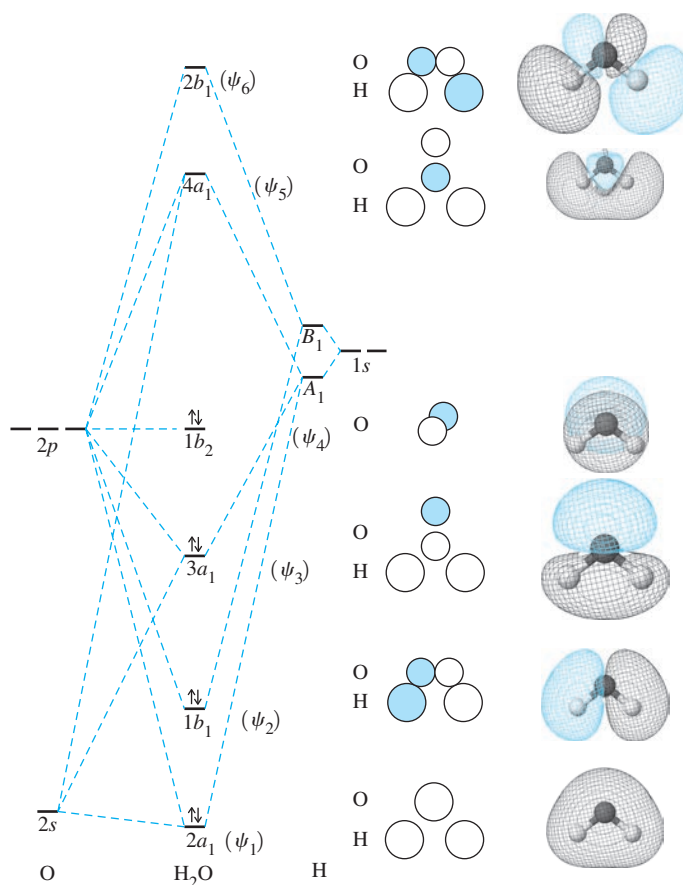


FIGURA 5.28 Orbitais moleculares de H_2O . (Orbitais moleculares de H_2O de Kaitlin Hellie. Reimpresso com permissão.)

gênio ($-32,38$ eV) tem quase 20 eV menos energia do que os orbitais do hidrogênio ($-13,61$ eV), por isso tem muito pouca interação com os grupos de orbitais. Os orbitais $2p$ de oxigênio ($-15,85$ eV) estão de acordo com a energia do $1s$ do hidrogênio, permitindo a formação de orbitais ligantes b_1 e orbitais moleculares a_1 . Quando são adicionados os oito elétrons de valência, dois pares ocupam orbitais ligantes e dois pares ocupam orbitais não ligantes. Isso complementa as duas ligações e dois pares isolados da estrutura de elétron-pontos de Lewis.

Como mencionado anteriormente, a perspectiva do orbital molecular difere da concepção comum da molécula de água como tendo dois pares de elétrons isolados equivalentes e duas ligações O—H equivalentes. No modelo de OM, o par de elétrons de maior energia, designado b_2 , é verdadeiramente não ligante, ocupando o orbital $2p_y$ do oxigênio com seu eixo perpendicular ao plano da molécula. Os próximos dois pares com maior energia são pares ligantes, resultantes da sobreposição dos orbitais $2p_x$ e $2p_z$ com o orbital $1s$ dos átomos de hidrogênio. O par com menor energia se concentra sobre o orbital $2s$ do oxigênio. Todos os quatro orbitais moleculares ocupados são diferentes.

5.4.4 NH_3

A abordagem RPECV descreve a amônia como uma molécula piramidal com um par isolado de elétrons e simetria C_{3v} . Para obter uma descrição dos orbitais moleculares de NH_3 , é conveniente observar esta molécula pelo ponto de vista do eixo C_3 , ou eixo z e com o plano yz passando por um dos átomos de hidrogênio, como mostrado na Figura 5.29. A representação redutível para os três orbitais $1s$ do átomo de hidrogênio é dada na Tabela 5.5. Pode ser reduzido para as representações irredutíveis A_1 e E . Como são considerados três orbitais $1s$ do hidrogênio, deve haver três grupos de orbitais formados a partir deles, um com simetria A_1 e dois com simetria E .

Deduzir grupos de orbitais até agora foi relativamente simples, pois cada exemplo poliatômico considerado (FHF^- , CO_2 , H_2O) tem dois átomos ligados ao átomo central, e os orbitais do grupo poderiam ser obtidos pela combinação de orbitais atômicos idênticos sobre os átomos terminais no sentido ligante e antiligante. Isso não é possível com NH_3 . Para abordar situações como a do NH_3 , o método de projeção do operador, uma abordagem sistemática para a dedução de grupos de orbitais, é a estratégia preferida.

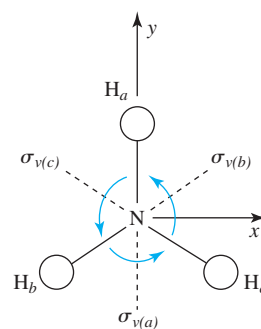


FIGURA 5.29 Sistema de coordenadas para NH_3 .

TABELA 5.5 Representações para orbitais atômicos em amônia

C_{3v} Tabela de caracteres

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$		
A_1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	-1		
E	2	-1	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy), (xz, yz)$

A representação reduzível de $\Gamma = A_1 + E$:

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$		
Γ	3	0	1		
A_1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
E	2	-1	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy), (xz, yz)$

O método de projeção do operador permite esclarecer como os orbitais atômicos devem ser combinados para permitir as combinações lineares adaptadas à simetria (CLASs) que definem os grupos de orbitais. Esse método requer a determinação do impacto de cada operação de simetria de grupo de pontos em um orbital atômico (por exemplo, o orbital $1s$ do hidrogênio de H_a) dentro de um conjunto de orbitais atômicos idênticos (por exemplo, o conjunto de três orbitais $1s$ do hidrogênio, na Figura 5.29). Por exemplo, a operação E deixa o orbital $1s$ H_a do hidrogênio inalterado enquanto C_3 transforma H_a em H_b . Esses resultados são mais bem observados quando tabulados. Observe que cada operação de simetria única é considerada sem seus agrupamentos habituais em classes como na Tabela 5.5.

Orbital original	E	C_3	C_3^2	$\sigma_{v(a)}$	$\sigma_{v(b)}$	$\sigma_{v(c)}$
H_a torna-se...	H_a	H_b	H_c	H_a	H_c	H_b

As combinações lineares destes orbitais atômicos $1s$ do hidrogênio que correspondem às simetrias das representações irredutíveis A_1 , A_2 e E podem ser obtidas por meio de:

- (1) multiplicação de cada resultado pelos caracteres associados com cada operação por essas representações irredutíveis, seguido por
- (2) adição dos resultados. Essa abordagem produz o seguinte:

	E	C_3	C_3^2	$\sigma_{v(a)}$	$\sigma_{v(b)}$	$\sigma_{v(c)}$	
A_1	$H_a + H_a + H_c + H_a + H_c + H_b = 2H_a + 2H_b + 2H_c$						
A_2	$H_a + H_b + H_c - H_a - H_c - H_b = 0$						
E	$2H_a - H_b - H_c + 0 + 0 + 0 = 2H_a - H_b - H_c$						

EXERCÍCIO 5.9

Os mesmos CLASs gerais são obtidos independentemente do orbital atômico inicial examinado. Mostre que se o orbital $1s$ H_b do hidrogênio é escolhido como a base (em vez de H_a), as combinações lineares A_1 e A_2 resultantes seriam idênticas às mostradas anteriormente, e a combinação linear de E mostraria as mesmas contribuições relativas e sinais das três funções de onda como em CLAS (E) gerado por H_a .

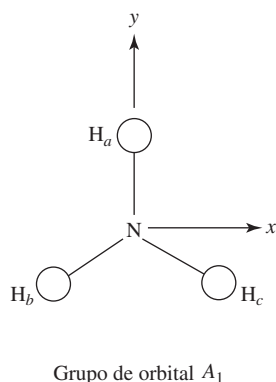
A soma zero associada com A_2 confirma que um grupo de orbital dessa simetria não pode ser obtido usando estes três orbitais $1s$ do hidrogênio, compatível com a representação redutível $A_1 + E$ para os grupos de orbitais. A combinação linear adaptada à simetria para A_1 (CLAS (A_1)) indica que cada orbital $1s$ contribui igualmente para esse grupo de orbital, como é possível ver por CLAS (A_1), uma situação que não é o caso com E .

Lembre-se de que a soma dos quadrados dos coeficientes de cada orbital atômico único nos CLASs deve ser igual a 1. Para atender a esse requisito, é necessário que cada equação de grupo de orbital seja normalizada, para que a soma dos quadrados dos coeficientes dentro de cada equação seja 1. Isso requer que as funções de onda para os orbitais $1s$ de H_a , H_b e H_c tenham cada um uma contribuição de $\frac{1}{\sqrt{3}}$ no grupo de orbital A_1 normalizado.

$$\frac{1}{\sqrt{3}}[\Psi(H_a) + \Psi(H_b) + \Psi(H_c)]$$

Conforme descrito na seção 5.4.3, o fator de normalização é formalmente calculado através de $N = \left(\sqrt{(c_a^2 + c_b^2 + c_c^2)} \right)^{-1} = \left(\sqrt{(1^2 + 1^2 + 1^2)} \right)^{-1} = \frac{1}{\sqrt{3}}$, onde c_a , c_b e c_c são os menores coeficientes inteiros comuns para as funções de onda do orbital atômico $1s$ do hidrogênio dentro de CLAS(A_1). Essa contribuição uniforme para cada orbital atômico é esperada para um grupo de orbital totalmente simétrico. A equação $\frac{1}{\sqrt{3}}[\Psi(H_a) + \Psi(H_b) + \Psi(H_c)]$ de CLAS(A_1) também indica que cada orbital $1s$ atômico no grupo de orbital A_1 irá expor o mesmo sinal da função de onda, desde que os sinais de todos os três termos sejam positivos.

A normalização de CLAS (E) pelo método de projeção do operador deve contabilizar a contribuição dupla de H_a em relação a H_b e H_c , enquanto mantém os sinais opostos de função de onda para H_a em relação a H_b e H_c .



$$\frac{1}{\sqrt{6}}[2\Psi(H_a) - \Psi(H_b) - \Psi(H_c)]$$

$$N = \left(\sqrt{(c_a^2 + c_b^2 + c_c^2)} \right)^{-1} = \left(\sqrt{(2^2 + (-1)^2 + (-1)^2)} \right)^{-1} = \frac{1}{\sqrt{6}}$$

O segundo grupo de orbital E pode ser motivado pela lembrança de que a simetria dos orbitais do átomo central (neste caso, o átomo de N) deve corresponder à simetria dos grupos de orbitais com os quais eles são combinados para formar orbitais moleculares. A tabela de caracteres C_{3v} indica que E descreve as simetrias do par de orbitais atômicos p_x e p_y , portanto, os orbitais do grupo E devem ser compatíveis com estes orbitais. Com base no sistema de coordenadas definido na Figura 5.29, o grupo de orbital E mostrado anteriormente tem a mesma simetria que p_y (com o plano xz definindo um nóduo). Ele irá interagir com o orbital p_y de N para criar orbitais moleculares. Desta forma, vemos que o orbital $1s$ H_a do hidrogênio foi a base mais conveniente para a dedução dos CLASs. Uma vez que o orbital $1s$ do hidrogênio encontra-se no eixo y , o primeiro grupo de orbital E é compatível com este eixo. O outro grupo de orbital E deve coincidir com a simetria de x , requerendo contribuição zero de H_a por causa do nóduo ortogonal, definido pelo plano yz . Isso significa que apenas H_b e H_c podem contribuir para o segundo grupo de orbital E . As contribuições da função de onda H_b e H_c podem ser deduzidas pela catalogação dos quadrados dos coeficientes para as equações normalizadas (Tabela 5.6). Os coeficientes para H_b e H_c devem ser $\frac{1}{\sqrt{2}}$ e $-\frac{1}{\sqrt{2}}$, respectivamente, para satisfazer o requisito de normalização enquanto levam a contribuições totais idênticas de todas as três funções de onda

$1s$ através dos três grupos de orbitais. Os coeficientes positivos e negativos são necessários para coincidir com a simetria do orbital atômico p_x .

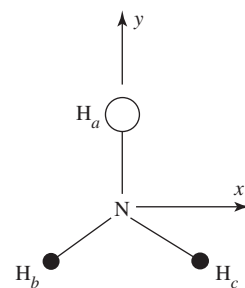
TABELA 5.6 Coeficientes CLAS e evidências de normalização

	Coeficientes em CLASs normalizados			Quadrados dos coeficientes CLAS			Soma dos quadrados = 1 para exigência de normalização
	c_a	c_b	c_c	c_a^2	c_b^2	c_c^2	
A_1	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	1
$E(y)$	$\frac{2}{\sqrt{6}}$	$-\frac{1}{\sqrt{6}}$	$-\frac{1}{\sqrt{6}}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{6}$	1
$E(x)$	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1
Soma dos quadrados para cada função de onda $1s$ deve totalizar 1 para uma contribuição idêntica de cada orbital atômico para os grupos de orbitais				1	1	1	

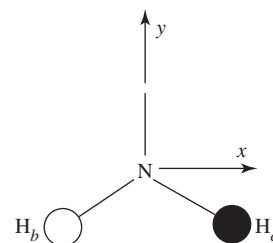
$$\frac{1}{\sqrt{2}}[\Psi(H_b) - \Psi(H_c)]$$

$$N = \left(\sqrt{(c_a^2 + c_b^2 + c_c^2)} \right)^{-1} = \left(\sqrt{0^2 + 1^2 + (-1)^2} \right)^{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

Ambos os orbitais s e p_z do nitrogênio têm simetria A_1 e o par p_x , p_y tem simetria E , exatamente iguais as representações para os grupos de orbitais $1s$ do hidrogênio. Existe competição de simetria para A_1 e para E . Assim como os exemplos anteriores, cada orbital do grupo é tratado como um orbital único em combinação com os orbitais do nitrogênio (Figura 5.30). Os orbitais s e p_z do nitrogênio combinam com o grupo de orbital A_1 para gerar três orbitais a_1 , um ligante,



Grupo de orbital $E(y)$



Grupo de orbital $E(x)$

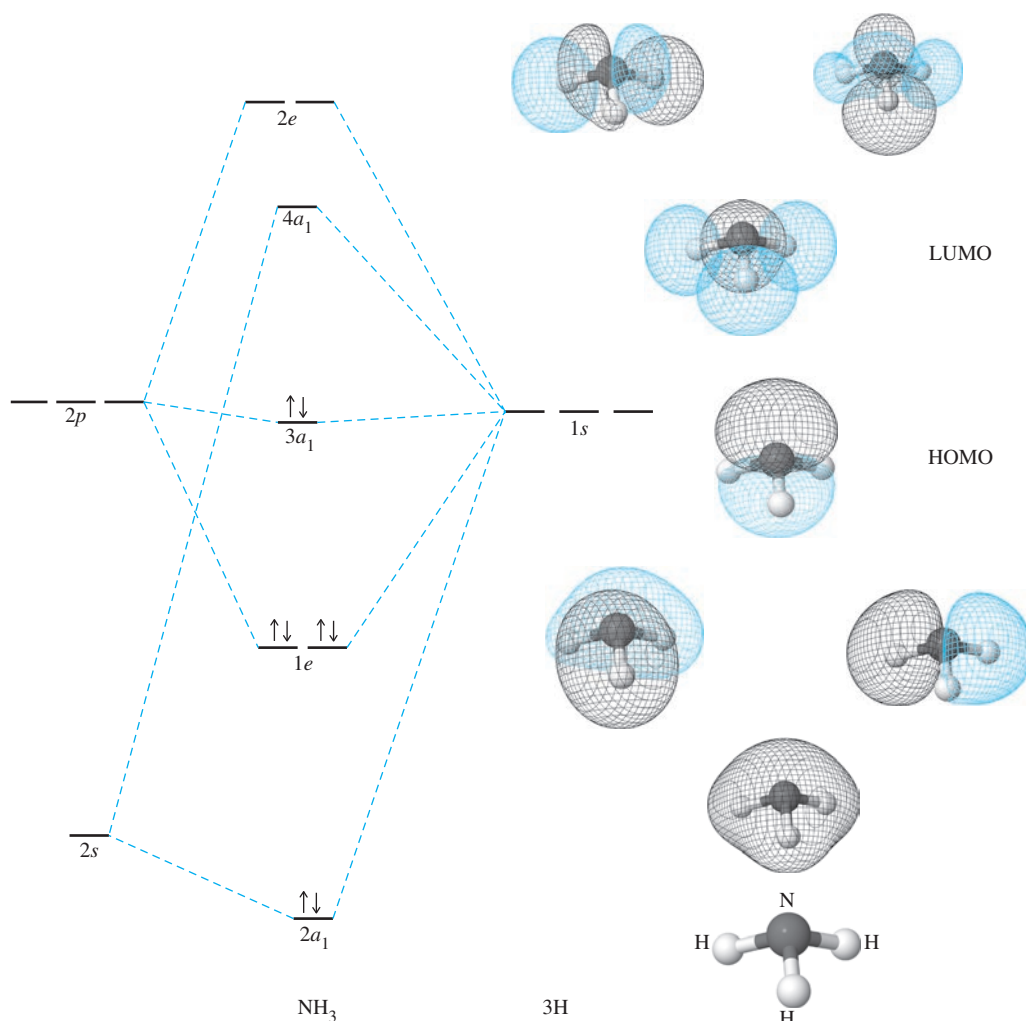


FIGURA 5.30 Orbitais moleculares de NH_3 . Todos são mostrados com a orientação da molécula no fundo. (Orbitais moleculares de NH_3 de Kaitlin Hellie. Reimpresso com permissão.)

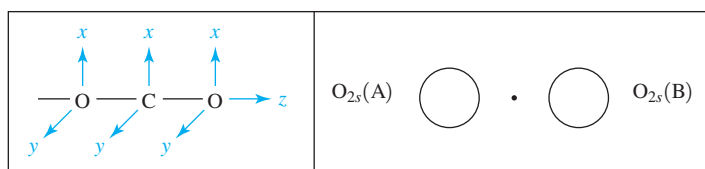
um não ligante e um antiligante. O orbital não ligante é quase inteiramente p_z do nitrogênio, com o orbital s do nitrogênio combinando-se com o grupo de orbital do hidrogênio para os orbitais ligantes e orbitais antiligantes. Os orbitais p_x e p_y do nitrogênio combinam com os orbitais do grupo de orbitais E e formam quatro orbitais e , dois ligantes e dois antiligantes (e tem uma dimensão de 2, que requer um par de orbitais degenerados).

Quando oito elétrons são colocados nos níveis de energia mais baixos, são indicadas três ligações e um par essencialmente não ligante. As energias dos orbitais $1s$ ($-13,61$ eV) dos átomos de hidrogênio combinam bem com as energias dos orbitais $2p$ do nitrogênio ($-13,18$ eV), resultando em grandes diferenças entre as energias de orbitais ligantes e orbitais antiligantes. O $2s$ do nitrogênio tem uma energia tão suficientemente baixa ($-25,56$ eV) que sua interação com os orbitais do hidrogênio é muito pequena, e o orbital molecular $2a_1$ tem quase a mesma energia que o orbital $2s$ do nitrogênio.

O HOMO do NH_3 é levemente ligante, porque contém um par de elétrons em um orbital resultante da interação entre o orbital $2p_z$ do nitrogênio com os orbitais $1s$ dos hidrogênios (do grupo de orbital de A_1 de nós zero). O orbital $2p_z$ participa de uma sobreposição fraca com o grupo de orbital A_1 . Metade do orbital $2p_z$ aponta para longe dos átomos de hidrogênio, enquanto a outra metade aponta para o centro do triângulo formado pelos três núcleos de hidrogênio. O HOMO é o par isolado dos modelos elétrons-pontos e RPECV. É também o par doado pela amônia, quando funciona como uma base de Lewis (discutida no Capítulo 6).

5.4.5 CO₂ revisitado com operadores projeção

A Seção 5.4.2 descreve o processo para a determinação de grupos de orbitais no caso linear onde os átomos exteriores empregam ambos orbitais s e p . A Figura 5.18 ilustra os grupos de orbitais compostos de orbitais $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$ e $2s$, respectivamente. Embora estes orbitais possam ser deduzidos combinando-se suas simetrias com as representações irreduzíveis correspondentes, uma estratégia complementar é empregar operadores projeção. Por exemplo, os grupos de orbitais compostos de orbitais atômicos $2s$ do átomo de oxigênio tem simetria A_g e B_{1u} no grupo de pontos D_{2h} .^{XVI} Como no exemplo do NH₃, considere o impacto de cada operação de simetria do grupo de pontos D_{2h} em um orbital atômico (no caso, o orbital $2s$ do oxigênio O_A) dentro de um conjunto de dois orbitais atômicos $2s$. Com moléculas lineares, o grupo de orbital com sinais iguais do lóbulo orbital em direção ao centro é sempre escolhido como base, neste caso o orbital A_g . Essa estratégia geral também foi empregada na Seção 5.4.4, na qual o grupo de orbital A_1 (Figura 5.29) foi usado como base.



Orbital original	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
O _{2s(A)} torna-se...	O _{2s(A)}	O _{2s(A)}	O _{2s(B)}	O _{2s(B)}	O _{2s(B)}	O _{2s(B)}	O _{2s(A)}	O _{2s(A)}

Neste caso D_{2h} , ao contrário do grupo de pontos C_{3v} , cada operação ocorre em sua própria classe, e o número de colunas acima é idêntico ao da tabela de caracteres D_{2h} . CLAS(A_g) e CLAS(B_{1u}) dessas funções de onda de $2s$ do oxigênio podem ser obtidos pela multiplicação de cada resultado pelos caracteres associados a cada operação dessas representações irreduzíveis, seguido pela adição dos resultados:

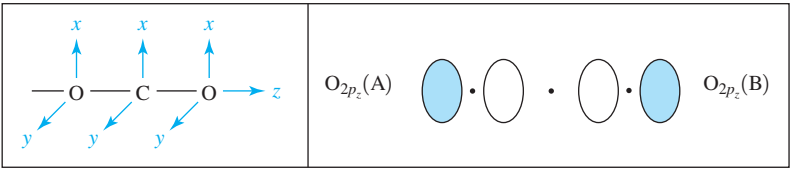
	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
A_g	O _{2s(A)}	+ O _{2s(A)}	+ O _{2s(B)}	+ O _{2s(B)}	+ O _{2s(B)}	+ O _{2s(B)}	+ O _{2s(A)}	+ O _{2s(A)}
B_{1u}	O _{2s(A)}	+ O _{2s(A)}	- O _{2s(B)}	- O _{2s(B)}	- O _{2s(B)}	- O _{2s(B)}	+ O _{2s(A)}	+ O _{2s(A)}

A normalização resulta nos grupos de orbitais esperados. Em todas as moléculas com dois átomos idênticos externos, a normalização sempre leva a coeficientes $\pm \frac{1}{\sqrt{2}}$ já que dois orbitais atômicos contribuem igualmente para duas CLASs diferentes.

A_g	O _{2s(A)}		O _{2s(B)}	$\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi(\text{O}_{2s(A)}) + \psi(\text{O}_{2s(B)})]$
B_{1u}	O _{2s(A)}		O _{2s(B)}	$\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi(\text{O}_{2s(A)}) - \psi(\text{O}_{2s(B)})]$

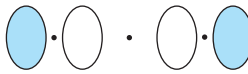
Os grupos de orbitais $2p_z$ também possuem simetria A_g e B_{1u} . A base para o método do operador projeção é novamente o grupo de orbital A_g , com os mesmos sinais dos lóbulos orbitais apontando em direção ao centro.

^{XVI} “Decréscimo em simetria” de $D_{\infty h}$ a D_{2h} , por conveniência.

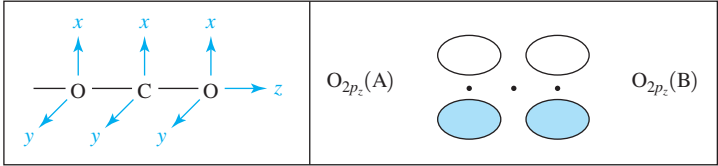


Orbital original	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
$O_{2p_z}(A)$ torna-se...	$O_{2p_z}(A)$	$O_{2p_z}(A)$	$O_{2p_z}(B)$	$O_{2p_z}(B)$	$O_{2p_z}(B)$	$O_{2p_z}(B)$	$O_{2p_z}(A)$	$O_{2p_z}(A)$

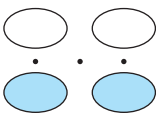
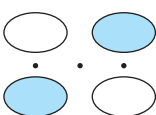
A extensão para os CLASs oferece as equações de função de onda previstas e os grupos de orbitais; os sinais são definidos em função da orientação dos orbitais em relação ao átomo central.

A_g	$O_{2p_z}(A)$		$O_{2p_z}(B)$	$\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi(O_{2p_z}(A)) + \psi(O_{2p_z}(B))]$
B_{1u}	$O_{2p_z}(A)$		$O_{2p_z}(B)$	$\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi(O_{2p_z}(A)) - \psi(O_{2p_z}(B))]$

As CLASs para os orbitais $2p_x$ exibem simetrias B_{3u} e B_{2g} . Com o orbital B_{3u} como base, nos deparamos com situações, comuns com grupos de orbitais designados para ligação π , onde o orbital original (no caso $O_{2p_z}(A)$) torna-se seu próprio inverso ou o inverso de outro orbital, pela transformação por algumas operações de simetria.



Orbital original	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
$O_{2p_x}(A)$ torna-se...	$O_{2p_x}(A)$	$-O_{2p_x}(A)$	$-O_{2p_x}(B)$	$O_{2p_x}(B)$	$-O_{2p_x}(B)$	$O_{2p_x}(B)$	$O_{2p_x}(A)$	$-O_{2p_z}(A)$
B_{3u}	$O_{2p_x}(A) + O_{2p_x}(A) + O_{2p_x}(B) + O_{2p_x}(B) + O_{2p_x}(B) + O_{2p_x}(B) + O_{2p_x}(A) + O_{2p_x}(A) = 4(O_{2p_x}(A)) + 4(O_{2p_x}(B))$							
B_{2g}	$O_{2p_x}(A) + O_{2p_x}(A) - O_{2p_x}(B) - O_{2p_x}(B) - O_{2p_x}(B) - O_{2p_x}(B) + O_{2p_x}(A) + O_{2p_x}(A) = 4(O_{2p_x}(A)) - 4(O_{2p_x}(B))$							

B_{3u}	$O_{2p_x}(A)$		$O_{2p_x}(B)$	$\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi(O_{2p_x}(A)) + \psi(O_{2p_x}(B))]$
B_{2g}	$O_{2p_x}(A)$		$O_{2p_x}(B)$	$\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi(O_{2p_x}(A)) - \psi(O_{2p_x}(B))]$

EXERCÍCIO 5.10

Use o método do operador projeção para derivar CLASs normalizados que definem os grupos de orbitais para CO_2 baseados nos orbitais $2p_y$.

5.4.6 BF_3

O trifluoreto de boro é um ácido de Lewis, um aceptor de pares de elétrons. A teoria dos orbitais moleculares para BF_3 deve fornecer um orbital capaz de agir como um aceptor consistente com esta propriedade química. A forma prevista para RPECV é trigonal, compatível com as observações experimentais.

O procedimento para descrever os orbitais moleculares de BF_3 difere do NH_3 , porque os átomos de flúor em torno do átomo de boro central têm elétrons $2p$, bem como $2s$ a serem considerados. Atribuímos o eixo de rotação de ordem mais alta, o C_3 , para ser o eixo z . Os eixos de p_y do flúor são escolhidos para apontar para o átomo de boro; os eixos de p_x estão no plano molecular. Os grupos de orbitais e sua simetria no grupo de pontos D_{3h} são mostrados na **Figura 5.31**. Os orbitais moleculares são mostrados na **Figura 5.32**.

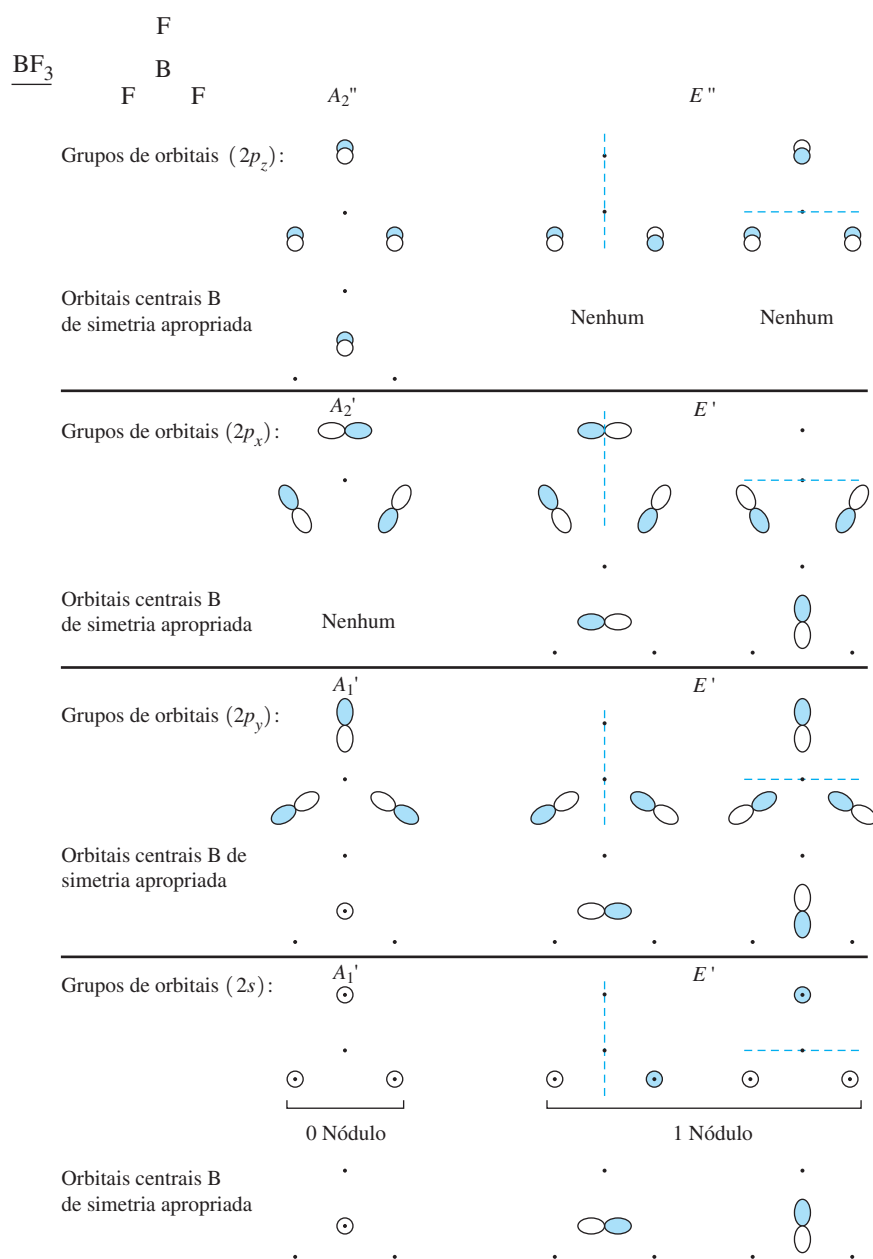


FIGURA 5.31 Grupos de orbitais para BF_3 .

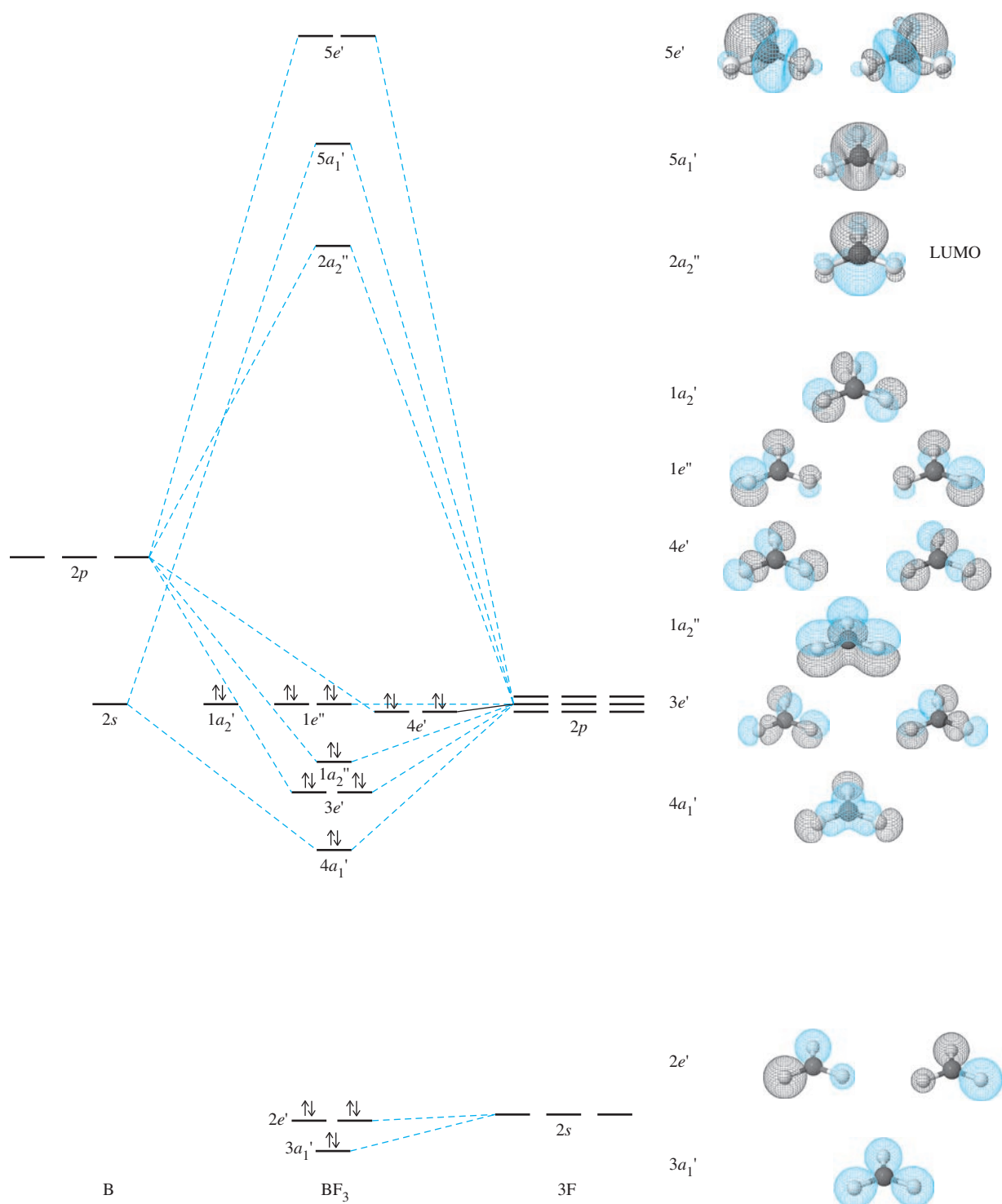


FIGURA 5.32 Orbitais moleculares de BF_3 . (Orbitais moleculares de BF_3 de Kaitlin Hellie. Reimpresso com permissão.)

Como discutido no Capítulo 3, a consideração de todas as estruturas de ressonância para o BF_3 sugere que esta molécula possua algum caráter de ligação dupla nas ligações B—F. A imagem do orbital molecular de BF_3 tem um par de elétrons em um orbital ligante π com simetria a_2'' deslocalizada sobre todos os quatro átomos. É o orbital ligeiramente com menos energia do que os cinco pares de elétrons não ligantes. Em termos gerais, BF_3 tem três orbitais ligantes σ (a_1' e e') e um orbital levemente ligante π (a_2'') ocupado por pares de elétrons, juntamente com oito pares de orbitais não ligantes nos átomos de flúor. A diferença maior, 10 eV nas energias dos orbitais p do boro e do flúor, torna este orbital π fracamente ligante, mas não insignificante.

O LUMO do BF_3 é digno de nota. É um orbital π vazio (a_2''), que tem interações antiligantes entre os orbitais $2p_z$ no boro e os orbitais $2p_z$ dos elementos flúor circundantes. Este orbital tem lóbulos grandes e vazios no boro e pode agir como um aceptor de pares de elétrons (por exemplo, do HOMO de NH_3) usando estes lóbulos em interações ácido-base de Lewis.

Outras espécies trigonais podem ser tratadas usando esta abordagem da teoria dos orbitais moleculares. As moléculas trigonais planares SO_3 , NO_3^- e CO_3^{2-} são isoeletrônicas com BF_3 , com três pares de elétrons nos orbitais ligantes σ e um par em um orbital ligante π com contribuições de todos os quatro átomos. Todas as formas de ressonância destas espécies contendo oxigênio predizem a densidade de elétrons π deslocalizados, como um aspecto importante de seus estados eletrônicos fundamentais.

Como o grau de extensão da sobreposição do orbital em interações π é geralmente menor do que na maioria das interações σ , uma ligação dupla é composta por um orbital σ preenchido e um orbital π preenchido, não tem o dobro de força da ligação simples. As ligações simples entre os mesmos átomos, mas dentro de ambientes químicos diferentes, em moléculas diferentes, podem ter energias amplamente diferentes. Uma ligação C—C “média” é geralmente descrita como tendo uma energia aproximada de 345 kJ mol^{-1} ; um grande número de moléculas contendo ligações C—C em ambientes diferentes contribui para esta energia média. Esses valores individuais variam muito; algumas são baixas, chegando a 69 kJ mol^{-1} , e tão altas quanto 649 kJ mol^{-1} .¹⁴ O valor baixo refere-se a hexafeniletano, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} - \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, e o alto a diacetileno, $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$, exemplos extremos de efeitos estéricos e ligantes, respectivamente, adjacentes à ligação C—C.

A abordagem de grupo de orbital descrita neste capítulo, apesar de seu modesto uso da teoria de grupo, fornece uma descrição qualitativa convenientemente útil da ligação em moléculas simples. Métodos de química computacional são necessários para moléculas mais complexas e para que se possa obter equações de onda para os orbitais moleculares. Esses métodos avançados também aplicam conceitos de teoria de grupo e simetria molecular.

Embora uma abordagem qualitativa do grupo de orbitais não permita a determinação precisa das energias dos orbitais moleculares, podemos geralmente colocar os OM's em ordem aproximada, com base em suas formas e sobreposições orbitais esperadas. Níveis de energia relativamente não ligantes em energias intermediárias podem ser particularmente difíceis de classificar em termos de conteúdo de energia. A capacidade de estimar as energias orbitais só é adquirida pela experiência e por sempre tentar correlacionar os orbitais moleculares e suas energias com propriedades experimentais das moléculas sob consideração. O domínio das interações que definem as formas moleculares básicas descritas neste capítulo fornece uma base que pode ser estendida para outras geometrias.

5.4.7 Orbitais híbridos

Um modelo de ligação muito simplificada, enraizado na química vernacular, que também emprega a simetria molecular e a teoria de grupo, envolve **orbitais híbridos**. Os méritos da teoria dos orbitais atômicos híbridos recentemente foi tema de debates.¹⁵ Embora a literatura inorgânica moderna empregue quase exclusivamente a teoria dos orbitais moleculares para obter noções sobre a estrutura e as ligações, os químicos evocam o modelo de hibridização quando é conveniente, para ajudar a visualizar uma interação. No conceito híbrido, os orbitais do átomo central são combinados em conjuntos de híbridos equivalentes. Estes orbitais híbridos formam ligações com orbitais de outros átomos. O modelo híbrido é especialmente útil em química orgânica, onde, por exemplo, prediz quatro ligações C—H equivalentes no metano. Uma crítica tradicional à descrição do orbital híbrido de metano foi sua alegada incoerência com os dados procedentes da espectroscopia eletrônica. No entanto, os pressupostos associados a estas conclusões foram criticados, e a utilidade do modelo de orbital híbrido na interpretação do espectro eletrônico do metano foi validado.¹⁶ Assim como todos os modelos de ligação, os híbridos são úteis, contanto que seus limites sejam reconhecidos.

Os orbitais híbridos são localizadas no espaço e são direcionais, apontando em uma direção específica. Em geral, esses híbridos apontam de um átomo central em direção aos átomos circundantes ou pares isolados. Portanto, as propriedades de simetria de um conjunto de orbitais

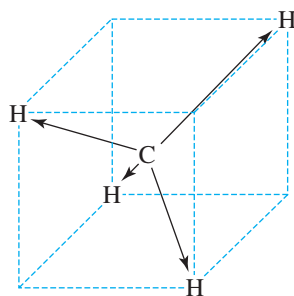


FIGURA 5.33 Vetores de ligação no metano.

híbridos serão idênticas às propriedades de um conjunto de vetores com origem no núcleo do átomo central e apontando em direção aos átomos circundantes.

Por exemplo, no metano, os vetores apontam para os vértices de um tetraedro ou em vértices alternados de um cubo (**Figura 5.33**).

Usando o grupo de pontos T_d , estes quatro vetores formam a base de uma representação redutível. Como de costume, o caractere para cada vetor é 1 se permanecer inalterado pela operação de simetria e 0 se mudar de posição (a inversão da direção não é uma opção para os híbridos). A representação redutível para estes quatro vetores é $\Gamma = A_1 + T_2$:

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$		
Γ	4	1	0	0	2		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2 + z^2$
T_2	3	0	-1	-1	1	(x, y, z)	(xy, xz, yz)

Em termos de híbridos, isto significa que os orbitais atômicos do carbono usado nos híbridos devem ter simetria correspondente $A_1 + T_2$; mais especificamente, um orbital deve coincidir com A_1 , e um conjunto de três orbitais (degenerados) deve corresponder a T_2 .

A_1 , a representação totalmente simétrica, tem a mesma simetria que o orbital $2s$ do carbono; T_2 tem a mesma simetria que os três orbitais $2p$ em conjunto (x, y, z) ou os orbitais d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} em conjunto. Como os orbitais $3d$ do carbono tem muito mais energia e, portanto, tem pouca harmonia com as energias de orbitais $1s$ dos hidrogênios, a hibridização de metano deve ser sp^3 , combinando quatro orbitais atômicos – um $2s$ e três $2p$ – em quatro orbitais híbridos equivalentes, um direcionado para cada átomo de hidrogênio.

A amônia se encaixa no mesmo padrão. As ligações em NH_3 usam todos os orbitais de valência do nitrogênio, assim os híbridos são sp^3 , incorporando um orbital s e todos os três orbitais p , com simetria geral tetraédrica. O ângulo previsto para HNH é $109,5^\circ$, reduzido para o valor real $106,6^\circ$ por repulsão do par isolado, que também ocupa um orbital sp^3 .

Há duas descrições de hibridização para a molécula de água. Uma ideia comumente ensinada em química geral é a de que os pares de elétrons em torno do átomo de oxigênio na água podem ser considerados como adotando uma simetria quase tetraédrica (contando os dois pares isolados e as duas ligações igualmente). Todos os quatro orbitais de valência do oxigênio são utilizados, e os orbitais híbridos são sp^3 . O ângulo de ligação previsto é então o ângulo tetraédrico de $109,5^\circ$, em comparação com o valor experimental de $104,5^\circ$. A repulsão pelos pares isolados explica este ângulo menor.

Em outra abordagem, que complementa a descrição do orbital molecular da Seção 5.4.3, o formato planar curvo indica que os orbitais do oxigênio usados em ligação orbital molecular na água são $2s$, $2p_x$ e $2p_z$ (no plano da molécula). Como resultado, os híbridos poderiam ser descritos como sp^2 , uma combinação de um orbital s e dois orbitais p . Três orbitais sp^2 têm simetria trigonal e um ângulo $H-O-H$ previsto de 120° , consideravelmente maior que o valor experimental. A repulsão pelos pares isolados do oxigênio – um em um orbital sp^2 , um no orbital p_y restante – força o ângulo a ser menor. Observe que o orbital $1b_2$ na imagem do orbital molecular de H_2O (**Figura 5.28**) é um orbital $2p_y$ preenchido não ligante.

Da mesma forma, CO_2 usa híbridos sp e SO_3 usa híbridos sp^2 . Só a ligação σ é considerada ao determinar os orbitais usados em hibridização; orbitais p não usados nos híbridos estão disponíveis para interações π . O número de orbitais atômicos usados em híbridos com frequência é o mesmo que o número estérico no método RPECV. Os híbridos comuns são resumidos na **Figura 5.34**. A abordagem da teoria de grupo de hibridização é descrita no exemplo a seguir.

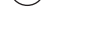
Geometria	Orbitais atômicos usados	Orbitais híbridos
Linear	s  p 	 Dois orbitais sp híbridos
Trigonal	s  p  p 	 Três orbitais sp^2 híbridos
Tetraédrica	s  p  p  p 	 Quatro orbitais sp^3 híbridos
Trigonal/ bipiramidal	s  p  p  p  d 	 Cinco orbitais dsp^3 híbridos
Octaédrica	s  p  p  p  d  d 	 Cinco orbitais d^2sp^3 híbridos

FIGURA 5.34 Orbitais híbridos. Cada híbrido único tem a forma geral . Os números aqui mostram todos os híbridos resultantes combinados, omitindo o lóbulo menor nos orbitais sp_3 e mais elevados.

EXEMPLO 5.4

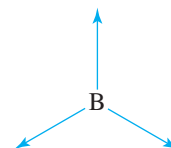
Determine os orbitais híbridos para o boro em BF_3 .

Para uma molécula planar trigonal como BF_3 , os orbitais com probabilidade de serem envolvidos na ligação são $2s$, $2p_x$ e $2p_y$. Isso pode ser confirmado encontrando-se a representação redutível no grupo de pontos D_{3h} dos vetores apontando para os três elementos flúor e reduzindo-o a suas representações irredutíveis. O procedimento é o seguinte:

Passo 1 Determinar a forma da molécula (RPECV), considerando que cada ligação σ e cada par isolado sobre o átomo central seja um vetor apontando para fora do centro.

Passo 2 Determinar a representação redutível para os vetores e deduzir as representações irredutíveis que se combinam para formar a representação redutível.

Passo 3 Os orbitais atômicos que correspondem às representações irredutíveis são aqueles usados nos orbitais híbridos.



Usando as operações de simetria do grupo D_{3h} , verificamos que a representação redutível $\Gamma = A_1' + E'$.

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$		
Γ	3	0	1	3	0	1		
A_1'	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
E'	2	-1	0	2	-1	0	(x, y)	$(x^2 - y^2, xy)$

Os orbitais atômicos que se combinam para formar os híbridos devem ter a mesma simetria que A_1' e E' . Um orbital deve ter simetria A_1' e dois orbitais devem ter simetria E' . Portanto, devemos selecionar um orbital com simetria A_1' e um *par* de orbitais que tenham coletivamente simetria E' . Examinando as funções na coluna da direita da tabela de caracteres, vemos que o orbital s (não listado, mas entendido como presente para a representação totalmente simétrica) e o orbital d_{z^2} possuem simetria A_1' . No entanto, os orbitais $3d$, o orbitais d de menor energia, são muito ricos em energia para a ligação em BF_3 em comparação com $2s$. Portanto, o orbital $2s$ é o colaborador para A_1' .

As funções elencadas para a simetria E' coincidem com o conjunto p_x, p_y e o conjunto $d_{x^2-y^2}, d_{xy}$. Os orbitais d são energeticamente inacessíveis; os orbitais $2p_x$ e $2p_y$ são usados pelo átomo central.^{XVII}

Em geral, os orbitais usados na hibridação são os orbitais $2s, 2p_x$ e $2p_y$ do boro, compreendendo os híbridos sp^2 familiares. A diferença entre essa abordagem e a orbital molecular é que estes orbitais são combinados para formar os híbridos antes de considerarmos suas interações com os orbitais do flúor. Como a simetria global é trigonal planar, o híbrido resultante deve ter essa mesma simetria. Então os três orbitais sp^2 apontam para os três vértices de um triângulo e cada um interage com um orbital p do flúor para formar as três ligações σ . O orbital $2p_z$ não está envolvido na ligação e, de acordo com a abordagem híbrida, está vazio. Este orbital serve como um aceptor em reações ácido-base.

EXERCÍCIO 5.11 Determine os tipos de orbitais híbridos que são compatíveis com a simetria do átomo central em

- PF_5
- $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, um íon quadrado planar

O procedimento para a determinação de híbridos é em alguns aspectos semelhante ao utilizado na abordagem orbital molecular. A hibridação usa vetores apontando para os átomos mais afastados e normalmente lida apenas com ligações σ . Uma vez que os híbridos σ são conhecidos, a ligação π é adicionada, usando orbitais que não participam da hibridação. Também é possível usar técnicas de hibridização para ligação π .¹⁷ Como uma abordagem aproximada, a hibridização pode ser mais rápida do que a aproximação orbital molecular, porque a aproximação orbital molecular usa todos os orbitais atômicos dos átomos e inclui tanto ligação σ quanto π diretamente. A teoria dos orbitais moleculares ganhou destaque com base na sua capacidade de prever as energias relativas dos elétrons em moléculas com muito mais sucesso do que a abordagem do orbital híbrido.¹⁷

EXERCÍCIO 5.11

Determine a representação redutível para todas as ligações σ , reduza-as a suas representações irredutíveis e determine os orbitais do enxofre utilizados na ligação para SOCl_2 .

^{XVII} Uma combinação de um orbital p e um orbital d não pode ser escolhida, porque os orbitais entre parênteses devem ser sempre considerados juntos.

Referências

1. F. Luo, G. C. McBane, G. Kim, C. F. Giese, W. R. Gentry, *J. Chem. Phys.*, **1993**, 98, 3564; veja também L. L. Lohr, S. M. Blinder, *J. Chem. Educ.*, **2007**, 84, 860, e demais referências citadas.
2. M. Atoji, *J. Chem. Phys.*, **1961**, 35, 1950.
3. J. Overend, H. W. Thompson, *Proc. R. Soc. London*, **1954**, A234, 306.
4. N. Lopez, D. J. Graham, R. McGuire, Jr., G. E. Alliger, Y. Shao-Horn, C. C. Cummins, D. G. Nocera, *Science*, **2012**, **335**, 450.
5. L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd ed., Cornell University Press, Ithaca, NY, 1960, pp. 340–354.
6. E. A. V. Ebsworth, D. W. H. Rankin e S. Craddock, *Structural Methods in Inorganic Chemistry*, 2nd ed., CRC Press, Boca Raton, FL, 1991, pp. 255–279. Nas páginas 274 e 275 são discutidos os espectros de N_2 e O_2 .
7. R. Stowasser, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 3414.
8. R. S. Drago, *Physical Methods in Chemistry*, 2nd ed., Saunders College Publishing, Philadelphia, 1992, pp. 671–677.
9. J. H. Clark, J. Emsley, D. J. Jones, R. E. Overill, *J. Chem. Soc.*, **1981**, 1219; J. Emsley, N. M. Reza, H. M. Dawes, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1986**, 313; N. Elghobashi, L. González, *J. Chem. Phys.*, **2006**, 124, 174308, e demais referências citadas.
10. M. Mautner, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 1257.
11. F. A. Cotton, *Chemical Applications of Group Theory*, 3rd ed., John Wiley & Sons, New York, 1990, pp. 133–188.
12. D. J. Willock, *Molecular Symmetry*, John Wiley & Sons, Chichester, UK, 2009, pp. 195–212.
13. R. Stowasser, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 3414.
14. A. A. Zavitsas, *J. Phys. Chem. A*, **2003**, 107, 897.
15. (a) A. Grushow, *J. Chem. Educ.*, **2011**, 88, 860. (b) R. L. DeKock, J.R. Strikwerda, *J. Chem. Educ.*, **2012**, 10.1021/ed200472t. (c) D. G. Truhlar, *J. Chem. Educ.*, **2012**, 10.1021/ed200565h.
16. C. R. Landis, F. Weinhold, *J. Chem. Educ.*, **2012**, 10.1021/ed200491q.
17. F. A. Cotton, *Chemical Applications of Group Theory*, 3rd ed., John Wiley & Sons, New York, 1990, pp. 227–230.

Referências gerais

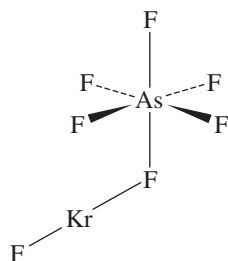
Há muitos livros descrevendo ligações e orbitais de moleculares, com níveis variando desde aqueles ainda mais descritivos e qualitativos do que o tratamento dado neste capítulo até aqueles idealizados para os teóricos interessados nos métodos mais recentes. Um clássico que começa no nível do presente capítulo e inclui muitos mais detalhes é a revisão de R. McWeeny's revision of *Coulson's Valence*, 3rd ed., Oxford University Press, Oxford, 1979. Uma abordagem diferente que usa o conceito de orbitais geradores é o de J. G. Verkade em *A Pictorial Approach to Molecular Bonding and Vibrations*, 2nd ed., Springer-Verlag, New York, 1997. A abordagem da teoria de grupo neste capítulo é semelhante à de F. A. Cotton em *Chemical Applications of Group Theory*, 3rd ed., John Wiley & Sons, New York, 1990. Um livro mais recente que detalha a descrição é de Y. Jean e F. Volatron, *An Introduction to Molecular Orbitals*. Traduzido e editado por

J. K. Burdett, Oxford University Press, Oxford, 1993. Formas moleculares de J. K. Burdett's *Molecular Shapes*, John Wiley & Sons, New York, 1980, e B. M. Gimarc's, *Molecular Structure and Bonding*, Academic Press, New York, 1979, são ambas boas introduções à descrição qualitativa de orbital molecular da ligação. Este é o primeiro capítulo que inclui problemas envolvendo software de modelagem molecular. Uma discussão mais profunda de tal software está além do escopo deste texto. E. G. Lewars *Computational Chemistry*, 2nd ed., Springer, New York, 2011 fornece uma introdução acessível à teoria e aplicações da modelagem molecular. Além disso, exemplos de usos de modelagem molecular nos cursos de química são discutidos em L. E. Johnson, T. Engel, *J. Chem. Educ.*, **2011**, 88, 569 e referências citadas nele.

Problemas

- 5.1 Amplie a lista de orbitais considerados nas Figuras 5.2 e 5.3 usando todos os três orbitais p do átomo A e todos os cinco orbitais d do átomo B. Qual desses tem a correspondência de simetria necessária para orbitais ligantes e orbitais antiligantes? Essas combinações raramente são vistas em moléculas simples, mas podem ser importantes em complexos de metais de transição.
- 5.2 A partir de orbitais moleculares, preveja a ligação mais curta e explique rapidamente.
 - a. Li_2^+ Li_2
 - b. F_2^+ F_2
 - c. He_2^+ HHe^+ H_2^+
- 5.3 A partir de orbitais moleculares, preveja a ligação mais fraca e explique rapidamente.
 - a. P_2 S_2 Cl_2
 - b. S_2^+ S_2 S_2^-
 - c. NO^- NO NO^+
- 5.4 Compare a ligação em O_2^{2-} , O_2^- e O_2 . Inclua as estruturas de Lewis, as estruturas orbitais moleculares, os comprimentos de ligação e as forças de ligação em sua discussão.
- 5.5 Embora o íon peróxido O_2^{2-} e o íon acetileno, C_2^{2-} sejam conhecidos há muito tempo, o íon diazenida N_2^{2-} apenas foi preparado mais recentemente. Por comparação com as outras espécies diatômicas, preveja a ordem de ligação, distância de ligação e o número de elétrons desemparelhados para N_2^{2-} . (consulte G. Auffermann, Y. Prots, R. Knipf, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2001**, 40, 547.)
- 5.6 A espectroscopia eletrônica de alta resolução forneceu informações sobre os níveis de energia e a distância de ligação no íon Ar_2^+ . Prepare um diagrama de nível de energia de orbital molecular para este íon. Como você esperaria que a distância de ligação em Ar_2^+ seja comparada com 198,8 pm, a distância de ligação em Cl_2 ? (Ver A. Wüst, F. Merkt, *J. Chem. Phys.*, **2004**, 120, 638.)
- 5.7
 - a. Prepare um diagrama de nível de energia de orbital molecular para NO, mostrando claramente como os orbitais atômicos interagem para formar OM.
 - b. Como seu diagrama ilustra a diferença de eletronegatividade entre N e O?

- c. Preveja a ordem de ligação e o número de elétrons desemparelhados.
- d. NO^+ e NO^- também são conhecidos. Compare as ordens de ligação destes íons com a ordem de ligação de NO . Qual das três moléculas você prevê que teria a ligação mais curta? Por quê?
- 5.8** a. Prepare um diagrama de nível de energia de orbital molecular para o íon cianeto. Use esboços para mostrar claramente como os orbitais atômicos interagem para formar OM's.
- b. Qual é a ordem de ligação para cianeto, e quantos elétrons desemparelhados o cianeto tem?
- c. Qual orbital molecular de CN^- você prevê que interagiria mais fortemente com um orbital $1s$ de hidrogênio para formar uma ligação $\text{H}-\text{C}$ na reação de $\text{CN}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{HCN}$? Explique sua opção.
- 5.9** NF é uma molécula conhecida!
- a. Construa um diagrama de nível de energia de orbital molecular para a NF , certificando-se de incluir desenhos que mostrem como os orbitais de valência de N e F interagem para formar orbitais moleculares.
- b. Qual é a ordem de ligação mais provável para a NF ?
- c. Quais são os grupos de pontos dos orbitais moleculares desta molécula? (Ver D. J. Grant, T-H. Wang, M. Vasiliu, D. A. Dixon, K. O. Christe, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 1914 para referências e cálculos teóricos de diversas moléculas pequenas e íons, tendo a fórmula N_xF_y .)
- 5.10** O íon hipofluoreto, OF^- , pode ser observado apenas com dificuldade.
- a. Prepare um diagrama de nível de energia de orbital molecular para esse íon.
- b. Qual é a ordem de ligação e quantos elétrons desemparelhados o íon tem?
- c. Qual é a posição mais provável para a adição de H^+ para o íon OF^- ? Explique sua resposta.
- 5.11** A reação de KrF_2 com AsF_5 em temperaturas entre -78 e -53°C produz $[\text{KrF}][\text{AsF}_6]$, um composto no qual KrF^+ interage fortemente com AsF_6^- por meio de uma ponte de flúor, como mostrado. Você imagina que a ligação $\text{Kr}-\text{F}$ seja mais curta em KrF^+ ou em KrF_2 ? Forneça uma breve explicação. (Ver J. F. Lehmann, D. A. Dixon, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 3002.)

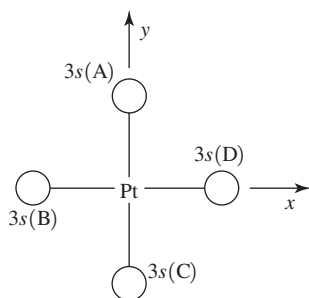


- 5.12** Embora KrF^+ e XeF^+ tenham sido estudadas, KrBr^+ não ainda foi preparado. Para KrBr^+ :
- a. Proponha um diagrama de orbital molecular, mostrando as interações dos orbitais da camada de valência s e p para formar orbitais moleculares.
- b. Em direção a qual átomo o HOMO seria polarizado? Por quê?

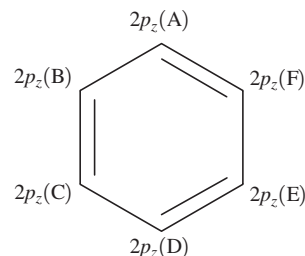
- c. Preveja a ordem de ligação.
- d. Qual é mais eletronegativo, Kr ou Br ? Explique sua resposta.

- 5.13** Prepare um diagrama de nível de energia de orbital molecular para SH^- , incluindo esboços das formas orbitais e o número de elétrons em cada um dos orbitais. Se um programa de cálculo de orbitais moleculares estiver disponível, use-o para confirmar suas previsões ou para explicar por que elas são diferentes.
- 5.14** O metileno, CH_2 , desempenha um papel importante em muitas reações. Uma possível estrutura de metileno é linear.
- a. Construa um diagrama de nível de energia de orbital molecular para esta espécie. Inclua esboços dos grupos de orbitais e indique como eles interagem com os orbitais apropriados do carbono.
- b. Você espera que o metileno linear seja diamagnético ou paramagnético?
- 5.15** O hidreto de berílio, BeH_2 , é linear na fase gasosa.
- a. Construa um diagrama de nível de energia de orbital molecular para BeH_2 . Inclua esboços dos grupos de orbitais e indique como eles interagem com os orbitais apropriados de Be .
- b. Se você resolveu o Problema 5.14, compare os resultados desses dois problemas.
- 5.16** Na fase gasosa, BeF_2 forma moléculas monoméricas lineares. Prepare um diagrama de nível de energia de orbital molecular para BeF_2 , mostrando claramente como os orbitais atômicos estão envolvidos na ligação e quais são não ligantes.
- 5.17** Para o composto XeF_2 , faça o seguinte:
- a. Esboce os grupos de orbitais da camada de valência para os átomos de flúor (com eixos z colineares com o eixo molecular).
- b. Para cada um dos grupos de orbitais, determine quais orbitais s , p e d mais externos do xenônio tem simetria apropriada para interação e ligação.
- 5.18** Foi previsto que TaH_5 tenha simetria C_{4v} , com um ângulo axial $\text{H}-\text{Ta}-\text{H}$ calculado de aproximadamente $117,5^\circ$. Usando a abordagem em seis etapas descrita na Seção 5.4.2, descreva a ligação em TaH_5 com base na correspondência de grupos de orbitais e orbitais do átomo central de acordo com sua simetria. (Ver C. A. Bayse, M. B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 1348.)
- 5.19** Descreva a ligação no ozônio, O_3 , com base na correspondência de grupos de orbitais e orbitais do átomo central de acordo com sua simetria. Inclua tanto interações σ quanto π e tente colocar os orbitais resultantes em ordem aproximada de energia.
- 5.20** Descreva as ligações em SO_3 , usando a teoria de grupo para encontrar os orbitais moleculares. Inclua tanto interações σ quanto π e tente colocar os orbitais resultantes em ordem aproximada de energia. (Os resultados reais são mais complexos devido à hibridização de orbitais, mas uma descrição simples pode ser encontrada pelos métodos apresentados neste capítulo.)
- 5.21** O íon H_3^+ já foi observado, mas sua estrutura ainda é objeto de alguma controvérsia. Prepare um diagrama de nível de energia de orbital molecular para H_3^+ , considerando sua estrutura cíclica. (O mesmo problema para uma estrutura linear é dado no Exercício 5.4 na Seção 5.4.2.)

- 5.22** Use argumentos de orbitais moleculares para explicar as estruturas de SCN^- , OCN^- e CNO^- e compare os resultados com as ilustrações de elétron-ponto do Capítulo 3.
- 5.23** Tanto os íons tiocianato quanto cianato ligam-se a H^+ através de átomos de nitrogênio (HNCS e HNCO), enquanto SCN^- forma ligações com íons metálicos através de nitrogênio ou enxofre, dependendo do resto da molécula. O que isto sugere sobre a importância relativa dos orbitais de s e N no OMs de SCN^- ? (Dica: consulte a discussão sobre ligação de CO_2 na Seção 5.4.2.)
- 5.24** O íon tiocianato, SCN^- , pode formar ligações com metais por meio de S ou N (ver problema 5.23). Qual é a probabilidade de cianeto, CN^- , formar ligações com metais através de N , bem como C ?
- 5.25** Os íons isoméricos NSO^- (tiazato) e SNO^- (tionitrito) já foram relatados. (S. P. So, *Inorg. Chem.*, **1989**, 28, 2888).
- Com base nas estruturas de ressonância destes íons, preveja qual seria mais estável.
 - Faça um esboço das formas aproximadas dos orbitais π e π^* destes íons.
 - Preveja qual íon teria a ligação $N-S$ mais curta e qual teria a vibração de estiramento $N-S$ de maior energia? (Ligações mais fortes têm vibrações com mais energia).
- 5.26** Aplique o método do operador projeção para derivar o orbital de grupo CLASs para H_2O dado na Seção 5.4.3. Confirme usando os quadrados dos coeficientes em que as equações de função de onda do orbital de grupo são normalizadas e que cada orbital $1s$ contribui igualmente para os dois orbitais do grupo.
- 5.27** Aplique o método do operador projeção para derivar o orbital de grupo CLASs para BF_3 com base nas representações irredutíveis dadas na Figura 5.31 para conjuntos de orbitais $2s$, $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$ respectivamente. Empregue um conjunto de três orbitais idênticos, onde todos tenham a mesma tendência (ou seja, os grupos de orbitais com simetria A_1' , A_2' e A_2'' na Figura 5.31) como ponto de partida. Para cada determinação, forneça uma tabela como a da Seção 5.4.4 para tabular os coeficientes da função de onda, seus quadrados e como esses valores satisfazem simultaneamente o requisito de normalização e confirmam que cada orbital atômico contribui igualmente para cada conjunto de grupos de orbitais.
- 5.28** Um conjunto de quatro grupos de orbitais derivados de quatro orbitais atômicos $3s$ é necessário para examinar a ligação em $[\text{PtCl}_4]^-$, um complexo quadrado planar. Deduza as equações de função de onda para estes quatro CLASs usando o esquema de marcação $3s$ especificado, começando com as representações irredutíveis para esses grupos de orbitais. Usando esboços dos orbitais deduzidos, características de simetria de representações e uma tabela de coeficientes como aquela da Seção 5.4.4, deduza os CLASs não derivados inicialmente da análise da tabela de em questão. Forneça equações normalizadas e um esboço para cada orbital de grupo.



5.29 O método do operador projeção tem aplicações além da dedução do grupo de orbitais CLASs. Deduza as equações de função de onda para os seis orbitais moleculares π do benzeno, usando os marcadores especificados para cada orbital $2p_z$. Primeiro, derive os CLASs iniciais usando cada representação do grupo de pontos D_{6h} ; algumas combinações vão ter resultado zero. Usando esboços dos orbitais deduzidos, características de simetria de representações e uma tabela de coeficientes como aquela da Seção 5.4.4, deduza os CLASs não derivados inicialmente da análise da tabela de em questão. Forneça equações normalizadas e um esboço para cada orbital molecular π .



- 5.30** Embora o íon Cl_2^+ não tenha sido isolado, ele foi detectado em fase gasosa por espectroscopia UV. Uma tentativa de preparar este íon por reação de Cl_2 com IrF_6 produziu Cl_2^+ , mas o íon retangular Cl_4^+ . (Ver S. Seidel, K. Seppelt, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2000**, 39, 3923.)
- Compare a distância de ligação e a energia de ligação de Cl_2^+ com Cl_2 .
 - Com relação à ligação em Cl_4^+ . Este íon contém duas ligações $\text{Cl}-\text{Cl}$ curtas e duas muito mais longas. Você espera que as menores distâncias $\text{Cl}-\text{Cl}$ em Cl_4^+ sejam mais longas ou mais curtas do que a distância $\text{Cl}-\text{Cl}$ em Cl_2 ? Explique.
- 5.31** BF_3 frequentemente é descrito como uma molécula na qual o boro é deficiente em elétrons, com uma contagem de elétrons de seis. No entanto, estruturas de ressonância podem ser desenhadas nas quais o boro tem um octeto, com elétrons π deslocalizados.
- Desenhe essas estruturas.
 - Encontre o orbital molecular na Figura 5.32 que mostra esta deslocalização e explique a sua opção.
 - BF_3 é o ácido de Lewis clássico, aceitando um par de elétrons de moléculas com pares isolados. Encontre o orbital na Figura 5.32 que seja esteceptor; explique sua opção, incluindo porque parece ser um bomceptor de elétrons.
 - Qual é a relação entre os orbitais identificados nas Partes b e c?
- 5.32** SF_4 tem simetria C_{2v} . Preveja os possíveis esquemas de hibridização para o átomo de enxofre em SF_4 .
- 5.33** Considere uma molécula AB_5 piramidal quadrada. Usando a tabela de caráter C_{4v} , determine os possíveis esquemas de hibridização para o átomo central A. Qual você esperaria ser o mais provável?
- 5.34** Em química de coordenação, são conhecidas muitas espécies quadrado-planares (por exemplo, $[\text{PtCl}_4]^{2-}$). Para uma molécula planar quadrada, use a tabela de caracteres apropriada para determinar os tipos de hibridização possíveis para um metal circundado de forma quadrado-planar por quatro ligantes. Considere apenas os híbridos usados em ligações σ .

5.35 Para a molécula PCl_5 :

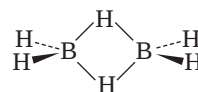
- Usando a tabela de caracteres para o grupo de pontos de PCl_5 , determine os possíveis tipos de orbitais híbridos que podem ser usados por p para formar ligações σ com os cinco átomos de Cl.
- Que tipo(s) de híbridos pode(m) ser usado(s) em ligação com os átomos de cloro axial? E para os átomos de cloro equatorial?
- Considerando sua resposta à parte b, explique a observação experimental que as ligações axiais P—Cl (219 pm) são mais longas que as equatoriais (204 pm).

Os problemas a seguir requerem o uso de *software* de modelagem molecular.

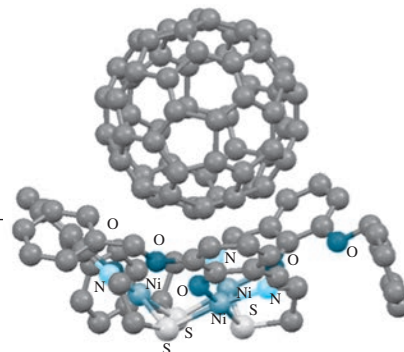
- 5.36** a. Identificar o grupo de pontos dos orbitais moleculares $1a_2''$, $2a_2''$, $1a_2'$ e $1e''$ na Figura 5.32.
- Utilize *software* de modelagem molecular para calcular e exibir os orbitais moleculares de BF_3 .
 - Alguns dos orbitais moleculares mostra interações entre B e F?
 - Imprima as contribuições dos orbitais atômicos para os orbitais moleculares $3a_1'$, $4a_1'$, $1a_2''$, $1a_2'$ e $2a_2''$, confirmando (se possível) as combinações de orbitais atômicos mostradas na Figura 5.32.
- 5.37** Os íons e moléculas NO^+ , CN^- , CO e N_2 formam uma série isoeletrônica. As cargas nucleares variáveis também vão mudar os níveis de energia moleculares dos orbitais formados a partir de orbitais atômicos $2p$ (1π , 3σ e $1\pi^*$). Use o *software* de modelagem molecular para o seguinte:
- Calcular e exibir as formas destes três orbitais moleculares para cada espécie (CO e N_2 estão incluídos neste capítulo).
 - Comparar as formas de cada um dos orbitais para cada uma das espécies (por exemplo, as formas dos orbitais 1π para cada um). Que tendências você observa?
 - Comparar as energias de cada um dos orbitais. Para qual há evidências de hibridação?
- 5.38** O *software* de modelagem molecular tipicamente é capaz de fazer cálculos em moléculas que são hipotéticas, mesmo aparentemente bizarras, em suas estruturas. Começando com N_2 , calcule e apresente os orbitais moleculares dos isoeletrônicos CO , BF e BeNe (o que é verdadeiramente hipotético!).

Compare as formas do orbital molecular correspondente nesta série. Que tendências você observa?

- 5.39** Calcule e apresente os orbitais para a molécula linear BeH_2 . Descreva como eles ilustram a interação dos grupos de orbitais mais externos com os orbitais sobre o átomo central. Compare seus resultados com a resposta ao Problema 5.15.
- 5.40** Calcule e apresente os orbitais para a molécula linear BeF_2 . Compare os orbitais e suas interações com os de BeH_2 do Problema 5.39. Em especial, indique os grupos de orbitais mais externos que não interagem com os orbitais sobre o átomo central.
- 5.41** O íon azida, N_3^- , é outra espécie triatômica linear. Calcule e apresente os orbitais para este íon e compare os três orbitais ocupados de maior energia com os de BeF_2 . Como os grupos de orbitais do átomo mais externo diferem em suas interações com os orbitais do átomo central? Como os orbitais se comparam com os orbitais de CO_2 discutidos na Seção 5.4.2?
- 5.42** Calcule e apresente os orbitais moleculares da molécula de ozônio, O_3 . Quais orbitais mostram interações π ? Compare seus resultados com a resposta ao Problema 5.19.
- 5.43** a. Calcule e apresente os orbitais moleculares para H_3^+ linear e cíclico.
- Qual espécie é mais provável de existir (ou seja, qual é mais estável)?
- 5.44** O diborano, B_2H_6 , tem a estrutura mostrada.
- Usando o grupo de pontos da molécula, crie uma representação usando os orbitais $1s$ nos hidrogênios como base. Reduza esta representação e faça um esboço dos grupos de orbitais correspondentes a cada uma das representações irreduzíveis. (Sugestão: trate os hidrogênios em pontes e terminais separadamente.)
 - Calcule e apresente os orbitais moleculares. Compare as imagens geradas por *software* com os esboços do orbital de grupo da parte a, e explique como o hidrogênio pode formar “pontes” entre dois átomos de B (esse tipo de ligação será discutido no Capítulo 8).



Química ácido-base e doadora-aceptora



6.1 Modelos ácido-base como conceitos organizadores

Um objetivo antigo da química é organizar as reações usando modelos que representam as tendências e fazer uma introspecção sobre quais propriedades dos reagentes são pré-requisitos para uma alteração química. Analisando as tendências entre reações semelhantes, é possível descobrir relações estruturais-funcionais (por exemplo, como a geometria molecular e a estrutura eletrônica influenciam a reatividade?) e orientar a criação de moléculas para uso prático.

Classificar as substâncias como ácidos e bases é algo importante desde os tempos antigos. Os alquimistas usaram a neutralização – reação de um ácido e uma base formando sal mais água – para compilar as observações sobre diferentes substâncias envolvidas em reações semelhantes. Sem as modernas ferramentas de análise estrutural, como a cristalografia de raios X e a espectroscopia por RMN, os alquimistas usavam seus sentidos: eles observaram os sabores dos ácidos (azedos) e das bases (amargas) e as alterações de cor dos indicadores. Criaram-se muitas definições de ácido-base, mas apenas algumas foram amplamente adotadas.

Este capítulo discute os principais modelos ácido-base e sua aplicação em química inorgânica. Após uma introdução histórica (Seção 6.1.1), os modelos são apresentados na ordem real de seu desenvolvimento. Entre estes, temos as definições atribuídas a Arrhenius (Seção 6.2), Brønsted-Lowry (Seção 6.3) e Lewis (Seção 6.4). Essas seções enfatizam os desafios associados com a quantificação da acidez e da basicidade e as relações entre a força do ácido/base e a estrutura molecular. A aplicação de orbitais moleculares (ou seja, as interações HOMO/LUMO), dos anos 1960, para enquadrar as reações ácido-base de Lewis (Seção 6.4.1) permeia a química inorgânica e expande drasticamente a perspectiva sobre o que constitui uma reação ácido-base. Uma extensão das interações HOMO/LUMO para forças intermoleculares é abordado na Seção 6.5. Por exemplo, os conceitos de orbital molecular ácido-base permitem a racionalização de interações hospede-hospedeiro (Seção 6.5.2) envolvendo C_{60} (figura no alto desta página¹). Por fim, o conceito de ácidos e bases “duros” e “moles” é discutido na Seção 6.6.

6.1.1 Histórico dos modelos de ácidos-bases

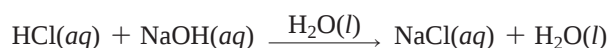
A história da química é marcada com muitos modelos ácido-base. Uma limitação da maioria dos modelos mais antigos é que eles são aplicáveis somente a classes específicas de compostos ou a um estreito conjunto de condições. Uma ideia bastante limitante do século XVIII foi que todos os ácidos contendo oxigênio, óxidos de nitrogênio, fósforo, enxofre e halogênios formariam ácidos aquosos. No entanto, no início do século XIX, esta definição foi considerada muito limitada; foram descobertos muitos compostos que não continham oxigênio, mas mostravam comportamento associado com ácidos. Por volta de 1838, Liebig ampliou a definição de ácidos para “compostos contendo hidrogênio, em que o hidrogênio pode ser substituído por um metal.”¹ O início do século XX foi caracterizado pela introdução de alguns modelos que raramente são

¹ O desenho da estrutura molecular criado com dados CIF, de E. C. Constable, G. Zhang, D. Häussinger, C. E. Housecroft, J. A. Zampese, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 10776, com átomos de hidrogênio omitidos para facilitar o entendimento.

evocados na atualidade. A definição de Lux-Flood² é baseada em óxido (O^{2-}) como uma unidade transferida entre ácidos e bases. A definição de Usanovich³ propõe que a classificação de uma reação ácido-base requeira apenas a formação de um sal. O aspecto amplo da definição de Usanovich, que incluiu reações de oxidação-redução, foi criticada como sendo muito vasta. A abordagem de eletrófilo-nucleófilo de Ingold⁴ e Robinson,⁵ parte da química orgânica vernacular, é essencialmente a teoria de Lewis com a terminologia relacionada com reatividade: reagentes eletrofílicos são ácidos e reagentes nucleofílicos são bases. A **Tabela 6.1** resume a história das definições de ácido-base.

6.2 Conceito de Arrhenius

A química ácido-base foi explicada satisfatoriamente em termos moleculares após Ostwald e Arrhenius estabelecerem a existência de íons em solução aquosa, no final do século XIX (Arrhenius recebeu em 1903 o Prêmio Nobel de Química). **Ácidos de Arrhenius** produzem íons de hidrogênio^{II} em solução aquosa; **bases de Arrhenius** produzem íons hidróxido em solução aquosa. A neutralização dos íons hidrogênio e hidróxido para formar água, a equação iônica líquida de



é uma reação ácido-base clássica de Arrhenius, com um sal (no caso, o NaCl) e água como produtos. O conceito de Arrhenius é útil em soluções aquosas, mas não se aplica às muitas reações que ocorrem em outros solventes inorgânicos, orgânicos, em fase gasosa ou no estado sólido.

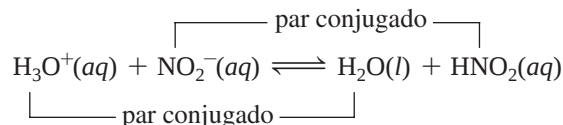
TABELA 6.1 História da definição de ácido-base

Descrição	Data	Definições		Exemplos	
		Ácido	Base	Ácido	Base
Liebig	~ 1776	Óxido de N, P, S	Reage com ácidos	SO ₃	NaOH
	1838	H substituível pelo metal	Reage com ácidos	HNO ₃	NaOH
Arrhenius	1894	Forma íon hidrônio	Forma íon hidróxido	HCl	NaOH
Brønsted–Lowry	1923	Doador de íon hidrogênio	Aceptor de íon hidrogênio	H ₃ O ⁺	H ₂ O
				H ₂ O	OH ⁻
				NH ₄ ⁺	NH ₃
Lewis	1923	Aceptor de pares de elétrons	Doador de pares de elétrons	Ag ⁺	NH ₃
Ingold–Robinson	1932	Eletrófilo (aceptor de pares de elétrons)	Nucleófilo (doador de pares de elétrons)	BF ₃	NH ₃
Lux-Flood	1939	Aceptor de íon óxido	Doador de íon óxido	SiO ₂	CaO
Usanovich	1939	Aceptor de elétrons	Doador de elétrons	Cl ₂	Na
Sistema solvente	1950s	Cátion solvente	Ânion solvente	BrF ₂ ⁺	BrF ₄ ⁻
Orbitais de fronteira	1960s	LUMO de acceptor	HOMO de doador	BF ₃	NH ₃

^{II} O conceito original de Arrhenius não incluiu a solvatação. Na prática moderna, H₃O⁺, o íon hidrônio, é comumente usado como uma abreviação de H⁺(aq), e essa é a prática adotada neste livro. A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC, sigla em inglês) recomenda que se use o termo *oxônio* para o H₃O⁺. A notação abreviada H⁺ é utilizada frequentemente, para a qual a IUPAC recomenda o termo *íon hidrogênio*, em vez de *prótons*.

6.3 Conceito de Brønsted-Lowry

Brønsted⁶ e Lowry⁷ definiram um **ácido** como *uma espécie com tendência a perder um íon hidrogênio* e uma **base** como *uma espécie com tendência a ganhar um íon hidrogênio*. Por exemplo, a reação de Brønsted-Lowry de um ácido forte com a base fraca nitrito em solução aquosa seria:



O ácido forte hidrônio perde (doa) H^+ para a base NO_2^- , para formar H_2O (a base conjugada de H_3O^+) e HNO_2 (o ácido conjugado de NO_2^-).

Em princípio, a acidez de Brønsted-Lowry de um ácido geral HB poderia ser medida na fase gasosa, determinando-se a constante de equilíbrio de



No entanto, os valores ΔG° positivo e tipicamente grandes associados à ionização de gases tornam problemática esta medição da acidez. O exame da ionização de HB explícito acima é impossível em solução; íons H^+ independentes não existem em solução por causa de sua forte interação com as moléculas de solventes.

O modelo de Brønsted-Lowry determina explicitamente que os ácidos geram diferentes ácidos conjugados dependendo do solvente usado. Por exemplo, H_2SO_4 produz H_3O^+ em água, mas H_3SO_4^+ em ácido sulfúrico. A força dos ácidos em solução é inerentemente relacionada ao solvente. A classificação de acidez ou basicidade de uma série de determinados solutos em certo solvente pode, portanto, ser diferente em outro solvente. A estratégia de Brønsted-Lowry é comparar *ácidos e bases conjugados*, espécies diferindo apenas pela presença ou ausência de um próton, e descrever as reações que ocorrem entre um ácido mais forte e uma base mais forte para formar um ácido mais fraco e uma base mais fraca, como no exemplo de H_3O^+ , reagindo com NO_2^- . Um ácido mais forte tem uma maior tendência à transferência de um íon hidrogênio do que um ácido mais fraco e uma base mais forte tem uma maior tendência para aceitar um próton do que uma base mais fraca. O equilíbrio sempre favorece a formação de ácidos e bases *mais fracos*. No exemplo mencionado, H_3O^+ é um ácido mais forte do que HNO_2 e NO_2^- é uma base mais forte do que H_2O ; o equilíbrio situa-se à direita.

Exemplos de Brønsted-Lowry podem ser mostrados em solventes **anfotéricos** que podem funcionar como um ácido ou uma base, e cujos conjugados desempenham um papel fundamental. Na **Tabela 6.2** encontram-se exemplos de solventes anfotéricos.

TABELA 6.2 Propriedades dos solventes anfotéricos

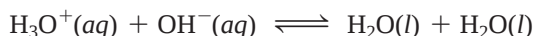
Solvente	Cátion ácido	Ânion básico	pK_{ion} (25 °C)	Ponto de ebulição (°C)
Ácido sulfúrico, H_2SO_4	H_3SO_4^+	HSO_4^-	3,4 (10°)	330
Fluoreto de hidrogênio, HF	H_2F^+	HF_2^-	~ 12 (0°)	19,5
Água, H_2O	H_3O^+	OH^-	14,0	100
Ácido acético, CH_3COOH	$\text{CH}_3\text{COOH}_2^+$	CH_3COO^-	14,45	118,2
Metanol, CH_3OH	CH_3OH_2^+	CH_3O^-	16,6	64,7
Amônia, NH_3	NH_4^+	NH_2^-	27	-33,4
Acetonitrila, CH_3CN	CH_3CNH^+	CH_2CN^-	34,4	81

Dados de W. L. Jolly, *The Synthesis and Characterization of Inorganic Compounds*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1970, pp. 99–101 e M. Rosés, *Anal. Chim. Acta*, **1993**, 276, 223 (pK_{ion} para acetonitrila).

EXERCÍCIO 6.1

Calcular a concentração de CH_3CNH^+ em CH_3CN a 25°C .

Considere a equação iônica líquida para a reação de um ácido forte (HCl) e uma base forte (NaOH) em solução aquosa. Na água, o ácido H_3O^+ da ionização do HCl e a base OH^- da dissociação de NaOH envolvem-se na transferência de prótons de Brønsted-Lowry para formar H_2O . A equação iônica líquida apresenta o conjugado de ácidos e bases de água como reagentes:

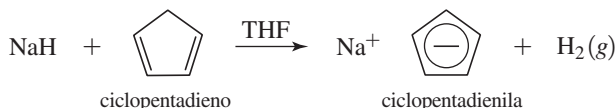


Essa classe de reação de Brønsted-Lowry pode ocorrer em qualquer solvente anfotérico. Por exemplo, amônia líquida, NH_3 (o ácido conjugado de NH_2^-) e a base conjugada de NH_4^+ , é um solvente útil para reações impossíveis de ocorrer na água, que é um oxidante mais forte. Embora NH_2^- reaja vigorosamente com H_2O para produzir seu ácido conjugado NH_3 e OH^- (a base conjugada de H_2O), NH_4Cl e NaNH_2 reagem em amônia líquida através da equação de Brønsted-Lowry iônica líquida



Como NH_4^+ é um ácido mais forte do que seu conjugado (NH_3), e NH_2^- é uma base mais forte do que seu conjugado (também NH_3), os produtos são favorecidos.

O conceito de Brønsted-Lowry pode ser aplicado em qualquer solvente, independentemente se o solvente possui átomos de hidrogênio que possam participar. Por exemplo, o ciclopentadienila, $[\text{C}_5\text{H}_5]^-$, um ânion comum em química de organometálicos, pode ser preparado em tetraidrofurano (THF, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$) através da reação do hidreto de sódio e ciclopentadieno (C_5H_6). A acidez Brønsted-Lowry de C_5H_6 é reforçada, porque a carga negativa resultante é deslocalizada dentro do aromático $[\text{C}_5\text{H}_5]^-$. O hidreto é uma base extremamente forte, que reage vigorosamente com a água, e essa reação deve ser realizada sob condições anidras.



A classificação de H_2 como um ácido conjugado (da base forte hidreto) é notável. Ela enfatiza que qualquer molécula que contenha hidrogênio pode, em princípio, funcionar como um ácido de Brønsted-Lowry, mesmo se alguns (por exemplo, hidrocarbonetos alifáticos, H_2) apenas funcionam como ácidos sob condições extraordinárias.^{III}

EXERCÍCIO 6.2

Reagentes organolítios são fontes de bases fortes de Brønsted-Lowry em meios não aquosos. Os equilíbrios entre hidrocarbonetos e reagentes organolíticos podem ser previstos por meio do conceito de Brønsted-Lowry. Qual lado do seguinte equilíbrio de troca Li/H deve ser favorecido, se C_6H_6 é um ácido mais forte do que o n -butano?^{IV}

**6.3.1 Solventes não aquosos e força ácido-base**

A referência $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ para quantificar a força relativa de ácidos e bases é útil somente quando o ácido examinado é inerentemente mais fraco do que H_3O^+ ou a base examinada é mais fraca que OH^- . O íon hidrônio e os íons hidróxido são o ácido e a base mais fortes, respectiva-

^{III} O solvente tetraidrofurano é outra molécula com acidez de Brønsted-Lowry excessivamente baixa, que resiste à deprotonação pelo hidreto de sódio.

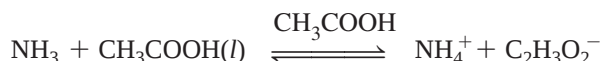
^{IV} A preferência de Brønsted-Lowry é alcançada muito lentamente neste caso, mas a rápida troca de Li/H ocorre após a adição de tetrametiletilenodiamina (TMEDA), que aumenta a reatividade do $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$.

mente, que podem existir em água. Ácidos inerentemente mais fortes que H_3O^+ não podem ser diferenciados pela sua ionização aquosa. Isto é chamado de **efeito de nivelamento**. Por causa do nivelamento, os ácidos nítrico, sulfúrico, perclórico e clorídrico são todos igualmente fortes em soluções aquosas diluídas, essencialmente ionizando quantitativamente para H_3O^+ e a base conjugada correspondente. Nestes casos, são necessários solventes ácidos mais fortes para diferenciar a acidez. Por exemplo, o ácido acético, como a água, é anfótero e pode aceitar prótons de ácidos classificados como fortes em água, resultando em ionização *parcial*. O íon $\text{CH}_3\text{COOH}_2^+$ é o ácido mais forte que pode existir em ácido acético glacial (ácido acético a 100%). O solvente define um limite para a força efetiva do ácido dissolvido.



Em ácido acético glacial, a força relativa do ácido de $\text{HClO}_4 > \text{HCl} > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HNO}_3$ pode ser determinada. Da mesma forma, solventes básicos permitem a diferenciação das bases, o que não poderia ser realizado em um solvente menos básico.

Uma perspectiva fundamental no nivelamento é que a classificação de uma substância como “fraca” ou “forte” é rigorosamente relacionada ao solvente. Uma base aquosa fraca pode ser forte em um solvente mais ácido. Ácidos aquosos fracos parecem fortes em solventes básicos. Por exemplo, a posição de equilíbrio de

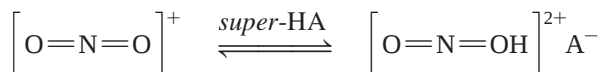


está muito mais à direita no ácido acético do que o equilíbrio de ionização da amônia na água.

Solventes não anfotéricos, sem propriedades ácidas nem básicas de Brønsted-Lowry, não limitam a acidez ou a basicidade do soluto, porque o soluto não reage com o solvente. Nesses solventes, a força ácido ou base inerente do soluto determina a reatividade, sem um efeito de nivelamento. Por exemplo, fontes de hidreto (por exemplo, LiAlH_4 , NaH) são comumente empregadas como bases de Brønsted-Lowry ou agentes redutores em solventes orgânicos (por exemplo, Et_2O , hidrocarbonetos) onde não é possível ocorrer uma reação ácido-base com o solvente. Nestes casos, as condições da reação são muitas vezes heterogêneas. A fonte de hidreto permanece insolúvel devido à sua falta de interação significativa com o solvente. Os efeitos ácido-base do solvente e a compatibilidade dos reagentes com os solventes pretendidos devem sempre ser considerados ao planejar as reações.

6.3.2 Superácidos de Brønsted-Lowry

Numa perspectiva de Brønsted-Lowry, criar moléculas com bases conjugadas excessivamente fracas resulta em ácidos que poderiam potencialmente transferir prótons para espécies que não poderiam ser sensivelmente protonadas por ácidos nivelados em água (H_3O^+) ou ácido sulfúrico (H_2SO_4). George Olah ganhou o Prêmio Nobel de Química em 1994 com a descoberta e a aplicação de **superácidos**, soluções ácidas mais ácidas que o ácido sulfúrico. Olah propôs usar superácidos para protonar espécies monocatiônicas (por exemplo, o íon nitrônio, abaixo) para produzir concentrações úteis de íons dicatiônicos (carga = 2+) com maior reatividade. Ele criou o termo *ativação supereletrofílica* para descrever o resultado da geração de pequenos íons orgânicos, tendo uma grande quantidade de carga positiva.⁸



Uma variedade de supereletrófilos dicatiônicos foram sintetizados,⁹ e espécies tricatiônicas formadas por protonação de triaril metanois foram relatadas recentemente.¹⁰ Essas espécies exibem novas reações resultantes dos efeitos das cargas positivas precisamente orientadas.

A acidez do superácido é medida pela função de acidez de Hammett:¹¹

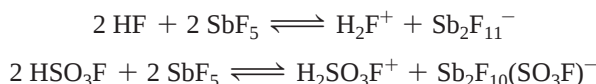
$$H_0 = pK_{\text{BH}^+} - \log \frac{[\text{BH}^+]}{[\text{B}]}$$

onde B e BH⁺ são indicadores de nitroanilina e seu ácido conjugado, respectivamente. Quanto mais forte for o ácido, mais negativo será o valor de H_0 . Nesta escala, o H_0 do ácido sulfúrico 100% é -11,9 (Tabela 6.3).

O termo *Magic Acid* (literalmente, ácido mágico) foi criado pela observação de que uma mistura de pentafluoreto de antimônio e ácido fluorossulfúrico dissolvia uma vela, demonstrando a capacidade do ácido protonar os hidrocarbonetos. A capacidade dos superácidos ativar os hidrocarbonetos, e particularmente o metano, pela protonação, é uma área de intenso interesse, uma vez que o metano é o principal componente do gás natural. A abundância de metano torna-o atraente como uma matéria-prima para a síntese de moléculas mais complexas. Estudos computacionais têm proposto estruturas com ligações 2 centros 3 elétrons para CH₅⁺, CH₆²⁺ e até mesmo CH₇³⁺, mas estas espécies não foram isoladas.^V

O cloreto de metanossulfonila, CH₃SO₂Cl, pode ser preparado a partir de CH₄ e SO₂Cl₂ em ácido sulfúrico ou ácido trifílico na presença de um radical iniciador.¹² A sulfonação de CH₄ para ácido metanossulfônico (CH₃SO₃H) foi obtida com SO₃ em H₂SO₄ na presença de um radical iniciador.¹³ Dissolvendo-se SO₃ em ácido sulfúrico resulta em “ácido sulfúrico fumegante”. Essa solução superácida contém H₂S₂O₇ e ácidos polissulfúricos superiores, todos mais fortes que H₂SO₄.

Ânions fluorados complexos são formados em soluções de Ácidos Mágicos e HF-AF₅ (A = As, Sb) que servem como contraíons para cátions supereletrofílicos.



Mistura superácida de AsF₅ e SbF₅ em HF podem protonar H₂S, H₂Se, AsH₃, SbH₃ e H₂O₂.¹⁴ Um exemplo da utilidade de tal reação é a protonação de H₂S em meios superácidos para produzir [H₃S] [SbF₆], útil como um reagente na síntese de [(CH₃S)₃][SbF₆], o primeiro sal tritiosulfônico com três substituintes RS.¹⁵

Água é uma base forte em meio superácido. A presença de H₂O em HF-AsF₅ ou HF-SbF₅ resulta quantitativamente nos sais hidrônio [H₃O][AsF₆] e [H₃O][SbF₆].¹⁶ Esta habilidade dos superácidos gerarem um ambiente anidro (mas não aprótico!) convertendo quantidades-traço de água em hidrônio tem sido explorada para preparar soluções de cátions metálicos em estado de baixa oxidação a partir dos óxidos metálicos(II). Esses óxidos reagem imediatamente para formar água, que é protonada para formar o hidrônio. Íons metálicos divalentes foram isolados como [H₃O][M][AsF₆]₂ (M = Mn, Co, Ni) por conversão dos óxidos de metais correspondentes em meios com HF-AsF₅.¹⁷ Reações relacionadas foram alcançadas com Ln₂O₃ (Ln = elemento lantanídeo)¹⁸ e CdO.¹⁹ Alguns dos sais resultantes incorporam flúor, [SbF₆]⁻ e [Sb₂F₁₁]⁻.

TABELA 6.3 Superácidos comuns e sua acidez

Ácido		H_0
Ácido fluorídrico ^a	HF	-11,0
Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄	-11,9
Ácido perclórico	HClO ₄	-13,0
Ácido trifluorometanossulfônico (ácido trifílico)	HSO ₃ CF ₃	-14,6
Ácido fluorossulfônico	HSO ₃ F	-15,6
<i>Magic Acid</i> ^b	HSO ₃ F-SbF ₅	-21 a -25 ^c
Ácido fluoroantimônico	HF-SbF ₅	-21 a -28 ^c

^aHF não é um superácido, mas foi incluído para comparação. Vale salientar que, embora o HF seja um ácido fraco em solução aquosa diluída, HF concentrado é significativamente mais forte.

^b*Magic Acid* é uma marca registrada da Cationics, Inc. Columbia, SC.

^cDependendo da concentração (quanto de SbF₅ foi adicionado).

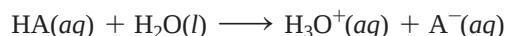
^V G. Rasul, G. A. Olah, G. K. Surya Prakash, *J. Phys. Chem. A.*, **2012**, 116, 756. Metano protonado, CH₅⁺, tem sido relatado em soluções superácidas.

6.3.3 Medidas termodinâmicas em solução

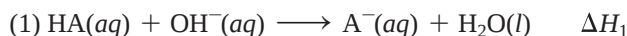
Várias abordagens termodinâmicas foram usadas para sondar a acidez e a basicidade em soluções. O impacto dos efeitos de solvatação deve sempre ser considerado ao projetar estes experimentos.

Comparando a acidez

Uma propriedade característica de qualquer ácido é sua força. Uma maneira de avaliar a força dos ácidos aquosos é quantificar a mudança de entalpia do



A medida direta dessa mudança de entalpia é complicada, uma vez que os ácidos fracos não se ionizam completamente (ou seja, a reação acima é geralmente um equilíbrio com uma concentração relativamente grande de HA não ionizado). Uma estratégia tradicional é aplicar a lei de Hess, usando dados termodinâmicos das reações que essencialmente chegam ao final. Por exemplo, a entalpia de ionização do ácido fraco HA pode ser determinada medindo-se (1) a variação de entalpia para a reação HA com NaOH e (2) a variação de entalpia para a reação de H_3O^+ e NaOH:



Esta estratégia não é simples, já que HA é parcialmente ionizado antes de OH^- ser adicionado, complicando a determinação de ΔH_1 , mas essa abordagem é um ponto de partida aceitável. Também é possível medir K_a (através de curvas de titulação) em diferentes temperaturas e usar a equação de van't Hoff

$$\ln K_a = \frac{-\Delta H_3}{RT} + \frac{\Delta S_3}{R}$$

para determinar simultaneamente ΔH_3 e ΔS_3 . A inclinação de um gráfico $\ln K_a$ versus $\frac{1}{T}$ é $\frac{-\Delta H_3}{R}$ e a intersecção é $\frac{\Delta S_3}{R}$. A precisão deste método requer que a ΔH_3 e ΔS_3 da ionização do ácido não varie sensivelmente na escala de temperatura utilizada. Dados para ΔH° , ΔS° e K_a para o ácido acético são apresentados na [Tabela 6.4](#).

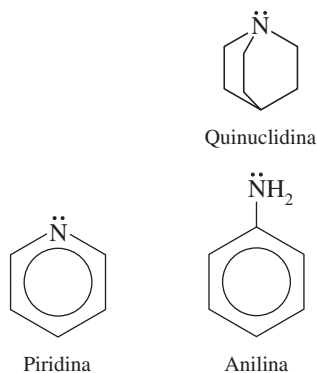
EXERCÍCIO 6.3

Use os dados na Tabela 6.4 para calcular as variações de entalpia e entropia associadas com a ionização do ácido acético em solução aquosa (a terceira equação na tabela) e examinar a dependência de K_a da temperatura por representação gráfica $\ln K_a$ versus $\frac{1}{T}$. Como comparar os valores de ΔH° obtidos por meio dessas duas abordagens?

TABELA 6.4 Termodinâmica da ionização do ácido acético

			$\Delta H^\circ(\text{kJ mol}^{-1})$	$\Delta S^\circ(\text{J mol}^{-1} \cdot \text{K})$	
$\text{H}_3\text{O}^+(aq) + \text{OH}^-(aq) \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(l)$			-55,9	80,4	
$\text{CH}_3\text{COOH}(aq) + \text{OH}^-(aq) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(l) + \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-(aq)$			-56,3	-12,0	
$\text{CH}_3\text{COOH}(aq) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(aq) + \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-(aq)$					
$T \text{ (K)}$	303	308	313	318	323
$K_a(\times 10^{-5})$	1,750	1,728	1,703	1,670	1,633

NOTA: ΔH° e ΔS° para estas reações mudam rapidamente com a temperatura. Cálculos baseados nestes dados são válidos apenas na faixa de temperatura limitada mostrada acima.



Comparando a basicidade

A basicidade também tem sido sondada medindo-se as entalpias das reações de transferência de prótons entre ácidos fortes e bases fracas. Uma escala de basicidade de Brønsted foi estabelecida medindo-se as variações de entalpia associadas à protonação das bases fracas em ácido fluorossulfúrico (HSO₃F, um superácido [Seção 6.3.2]). As entalpias de protonação para uma série de bases nitrogenadas (Tabela 6.5; valores de ΔH cada vez mais negativos correspondem à basicidade mais forte em direção à reação com HSO₃F) são classificadas de modo que se compare favoravelmente com a classificação dos valores pK_{BH^+} do ácido conjugado correspondente (para solução aquosa).²⁰ Quanto mais positivo o pK_{BH^+} , mais fraco o ácido conjugado e mais forte a base nitrogenada conjugada.^{VI} Esses dados implicam que várias propriedades moleculares, por exemplo, efeitos estéricos e indutivos (Seção 6.3.6), são significativos em influenciar o comportamento ácido/base.

6.3.4 Acidez e basicidade de Brønsted-Lowry em fase gasosa

As medidas mais puras da força ácido-base são os parâmetros de acidez e basicidade em fase gasosa, onde os efeitos de solventes não são aplicáveis:

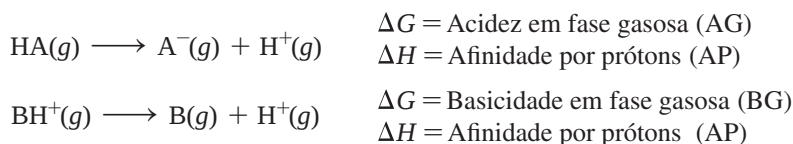


TABELA 6.5 Basicidade das bases nitrogenadas selecionadas com água e ácido fluorossulfônico

Base	$pK_{\text{BH}^+}(\text{H}_2\text{O})$	$-\Delta H(\text{HSO}_3\text{F}, \text{kJ mol}^{-1})$
Di- <i>n</i> -butilamina	11,25	194,1
Quinuclidina	11,15	191,6
Dietilamina	11,02	199,5
Dimetilamina	10,78	197,4
Trietilamina	10,72	205,7
Etilamina	10,68	195,9
Metilamina	10,65	193,9
Tri- <i>n</i> -butilamina	9,93	189,2
Trimetilamina	9,80	196,8
2,4,6-trimetilpiridina	7,43	178,5
2,6-dimetilpiridina	6,72	170,3
4-metilpiridina	6,03	163,4
Piridina	5,20	161,3
Anilina	4,60	142,3
3-bromopiridina	2,85	144,9
2-bromopiridina	0,90	126,2
2-cloropiridina	0,72	132,5
3,5-dicloropiridina	0,67	128,4

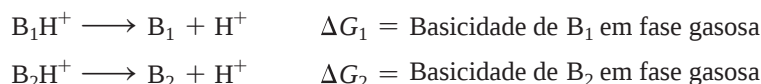
Dados de C. Laurence e J.-F. Gal, *Lewis Basicity and Affinity Scales Data and Measurement*, John Wiley and Sons, United Kingdom, 2010, p. 5. A pK_{BH^+} da amônia é 9,25.

^{VI} Note que essas bases são classificadas a partir de sua basicidade para água; a classificação com base em medições em HSO₃F é diferente. Esse é um exemplo dos desafios associados com as determinações da basicidade; a classificação da basicidade das mesmas bases normalmente varia de acordo com o solvente utilizado.

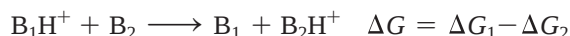
As afinidades por prótons e as basicidades em fase gasosa foram determinadas para milhares de bases orgânicas neutras. A literatura sobre estes parâmetros é significativamente maior do que para a acidez em fase gasosa. Para a maioria das bases, os parâmetros termodinâmicos AP e BG são grandes e positivos; a reação é essencialmente de quebra de ligações, sem o benefício de qualquer solvatação dos produtos. A afinidade por prótons crescente e as magnitudes da basicidade em fase gasosa indicam dificuldades crescentes para remover o hidrogênio. Quanto mais positivos forem esses valores, mais forte será B como uma base e mais fraco será o ácido BH^+ na fase gasosa.²¹ Laurence e Gal criticaram a terminologia associada com a afinidade por prótons e a basicidade em fase gasosa uma vez que uma afinidade é formalmente um potencial químico enquanto a afinidade por prótons é definida como uma entalpia.^{VII}

Embora a medição direta de AP e BG por meio das reações mostradas há pouco seja praticamente impossível, estes valores foram estimados, com a precisão melhorando com os avanços na instrumentação química. No início do século XX, os ciclos termodinâmicos de Born-Haber foram utilizados para estimar as afinidades por prótons. Como com todas as abordagens com base em ciclos termodinâmicos (Seção 5.3.2), incertezas nos dados usados para construir um ciclo propagam-se para os valores calculados (no caso, a afinidade por prótons).

A espectrometria de massas moderna, as técnicas de fotoionização e a espectroscopia por ressonância ciclotron de íon²² revolucionaram a determinação da basicidade em fase gasosa. Essas técnicas têm permitido que sejam obtidas basicidades em fase gasosa com resultados absolutos extremamente precisos para algumas moléculas, por meio de ciclos termodinâmicos usando afinidade eletrônica e dados de energia de ionização.^{23, VIII} As basicidades absolutas em fase gasosa até mesmo para algumas moléculas fornecem referências valiosas para a determinação de valores BG para as bases para as quais a determinação direta de BG é problemática. A abordagem matemática é conceitualmente simples. Considere as equações gerais de BG para B_1 e B_2 :



Subtrair a segunda reação da primeira leva a



O ΔG para esta reação pode ser calculado a partir da constante de equilíbrio

$$\begin{aligned} B_1H^+ + B_2 &\rightleftharpoons B_1 + B_2H^+ \\ \Delta G &= \Delta G_1 - \Delta G_2 = -RT \ln K_{eq} \end{aligned}$$

A interceptação de íons (*ion-trapping*) e a espectrometria de massa de reator de fluxo permitem que íons gasosos e moléculas neutras sejam confinados e alcancem o equilíbrio após um número suficiente de colisões. A constante de equilíbrio então pode ser deduzida pela medição da pressão parcial do gás (para B_1 e B_2) e por espectrometria de massa das intensidades de íons (para B_1H^+ e B_2H^+ gasosos). O ΔG resultante fornece a *diferença* de basicidade em fase gasosa entre B_1 e B_2 . Se a basicidade em fase gasosa absoluta de qualquer base é conhecida, pode ser determinado o valor de BG da outra. Afinidades de prótons posteriormente são determinadas por meio da equação $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, com a “entropia de basicidade” aproximada por abordagens de química quântica. A **Tabela 6.6** mostra as afinidades de prótons e as basicidades em fase gasosa para bases nitrogenadas, com as bases sendo classificadas em ordem decrescente de basicidade em

^{VII} O potencial químico é definido como $\left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{p,T}$.

^{VIII} Os detalhes dessas medições vão além do escopo deste texto. Como exigem um feixe de elétrons ionizantes, as medidas das afinidades de prótons e das basicidades em fase gasosa para muitas espécies têm grandes incertezas, porque as moléculas envolvidas frequentemente estão em estados excitados (com excesso de energia além de seus estados fundamentais), e algumas espécies não produzem o ácido necessário como um fragmento gasoso. Relativamente poucas moléculas são ideais para essa análise.

fase gasosa. A maioria das bases orgânicas apresenta valores de BG entre 700 e 1000 kJ mol⁻¹. Compilações dos valores de AP e BG estão disponíveis.²⁴

TABELA 6.6 Basicidade em fase gasosa e afinidades por prótons para as bases nitrogenadas

Base	BG (kJ mol ⁻¹)	AP (kJ mol ⁻¹)
Tri- <i>n</i> -butilamina	967,6	998,5
Quinuclidina	952,5	983,3
Trietilamina	951,0	981,8
Di- <i>n</i> -butilamina	935,3	968,5
2,6-Dimetilpiridina	931,1	963,0
Dietilamina	919,4	952,4
Trimetilamina	918,1	948,9
4-metilpiridina	915,3	947,2
Piridina	898,1	930,0
Dimetilamina	896,5	929,5
3-bromopiridina	878,2	910,0
Etilamina	878,0	912,0
2-bromopiridina	873,0	904,8
2-cloropiridina	869,0	900,9
Metilamina	864,5	899,0
Anilina	850,6	882,5
Amônia	819,0	853,6

Dados de C. Laurence e J.-F. Gal, *Lewis Basicity Affinity Scales Data and Measurement*, John Wiley and Sons, United Kingdom, 2010, p. 5.

6.3.5 Superbases de Brønsted-Lowry

Dados termodinâmicos para quinuclidina (AP = 983,3 kJ mol⁻¹) e seu ácido conjugado ($pK_a = 11,15$ em água) salientam sua basicidade relativamente alta. Qual é o limite superior da basicidade de Brønsted-Lowry que ainda é compatível com a alta seletividade para deprotonação? Embora o nivelamento limite a força operacional de todas as bases de Brønsted-Lowry inerentemente mais fortes do que o hidróxido em água, os carbânions extremamente básicos (por exemplo, reagentes de Grignard e organolítios) estão sempre presentes em síntese orgânica. Quanto mais alta a nucleofilicidade desses carbânions, menor sua tolerância em relação a muitos grupos funcionais, o que estimula a síntese de bases de Brønsted-Lowry fortes, que exibem tolerância mais ampla e seletividade extremamente alta para reações de deprotonação.²⁵ Os referidos carbânions são altamente básicos de Brønsted-Lowry e nucleofílicos; uma virtude das bases orgânicas sem cargas é sua nucleofilicidade reduzida. Há também a motivação para realizar deprotonações em sínteses sem hidróxidos inorgânicos.²⁶

Superbases foram classificadas como aquelas com afinidades por prótons em fase gasosa > 1000 kJ mol⁻¹,²⁷ acima das bases citadas na Tabela 6.6. Exemplos de superbases orgânicas são mostrados na **Figura 6.1**. São bases fracas em água, mas apresentam características superbásicas em solventes orgânicos.

A superbase orgânica 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU) é muito utilizada em síntese orgânica (AP = 1048 kJ mol⁻¹). O 1,8-bis(dimetilamino) naftaleno (AP = 1028 kJ mol⁻¹) é, às vezes, chamado de “esponja de prótons”. Acredita-se que sua forte basicidade de Brønsted-Lowry seja oriunda de dois efeitos: (1) o alívio do bloqueio estérico de dois substituintes dimetilamino nas proximidades (se os pares não ligantes adotam posições opostas para reduzir a repulsão *pi-pi*,[†] os grupos metila são aproximados), e (2) a formação de uma forte ligação de hidrogênio intramolecular à protonação.²³ É instrutivo que o 1,3-bis(dimetilamino) propano consideravelmente mais flexível também seja uma superbase (AP = 1035 kJ mol⁻¹) muito embora esta

[†] N. do RT.: trata-se de abreviatura do par isolado, e não da repulsão de duas ligações π .

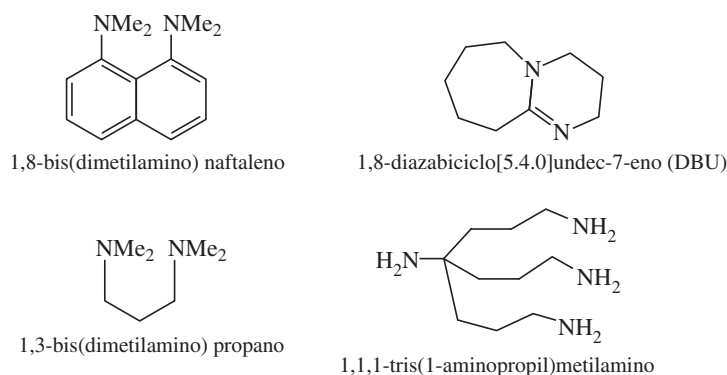


FIGURA 6.1 Superbases orgânicas.

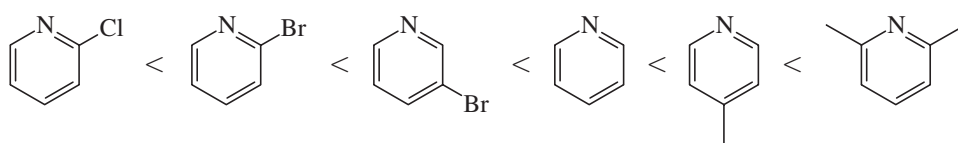
molécula não seja suscetível à repulsão estericamente forçada *pi-pi* presente no 1,8-bis(dimetilamino) naftaleno. O efeito indutivo da substituição de alquila *versus* arila parece mais importante do que o alívio da repulsão *pi-pi* para proporcionar características superbásicas quando estas duas moléculas são comparadas. A adição de substituintes da propilamina à metilamina produz $\text{NH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3$ ($\text{AP} = 1072 \text{ kJ mol}^{-1}$).²⁸ Após a protonação, os braços da propilamina enrolam-se, colocando mais átomos de nitrogênio em contato com o próton, estabilizando o ácido conjugado.

A possibilidade de utilizar piridinas 2,6-di-substituídas e quinuclidinas 2,6,7-tri-substituídas, onde as características dos substituintes apresentam átomos remotos com pares isolados para estabilizar o hidrogênio pela protonação, são superbases propostas que foram exploradas por abordagens computacionais.²⁹ Há interesse em sintetizar quelatos de prótons macrocíclicos como superbases orgânicas cataliticamente ativas,³⁰ e foi relatado um novo motivo estrutural para superbases apresentando aminas secundárias enjauladas.³¹ Os hidróxidos de metais alcalinos, de igual basicidade em solução aquosa, têm afinidade protônica^{IX} na ordem LiOH (1000 kJ mol^{-1}) < NaOH < KOH < CsOH (1118 kJ mol^{-1}). Essa ordem corresponde ao caráter iônico crescente das ligações metal alcalino-hidróxido.

6.3.6 Tendências na basicidade de Brønsted-Lowry

Dados sobre as correlações entre a basicidade em fase gasosa e aquosa fornecem um ponto de partida para considerar a importância dos efeitos eletrônicos, estéricos e de solvatação nas reações de transferência de prótons. As Figuras 6.2 e 6.3 fornecem tais correlações, fazendo-se o gráfico da basicidade em fase gasosa *versus* a basicidade aquosa (com base no pK_a do ácido conjugado) para as bases nitrogenadas listadas nas Tabelas 6.5 e 6.6. Maior posicionamento no eixo y indica maior basicidade em fase gasosa, enquanto o aumento do pK_a do ácido conjugado indica maior basicidade em água. A inspeção inicial desses gráficos revela que a maior basicidade em fase gasosa não se traduz necessariamente como maior basicidade aquosa (por exemplo, tri-*n*-butilamina em comparação com di-*n*-butilamina), assim como a maior basicidade em fase aquosa nem sempre se correlaciona com a maior basicidade em fase gasosa (por exemplo, a amônia em relação a 2,6-dimetilpiridina). Explorar esses dados revela tendências na basicidade de Brønsted-Lowry e enfatiza o papel essencial do solvente em influenciar a basicidade.

Efeitos indutivos são úteis para racionalizar as tendências nas Figuras 6.2 e 6.3. Por exemplo, tanto a basicidade em fase gasosa quanto na aquosa aumentam como:



^{IX} Afinidades por prótons de hidróxidos inorgânicos não podem ser obtidas a partir de medições diretas da transferência de prótons, mas sim pelos ciclos de Born-Haber usando outros dados termodinâmicos.

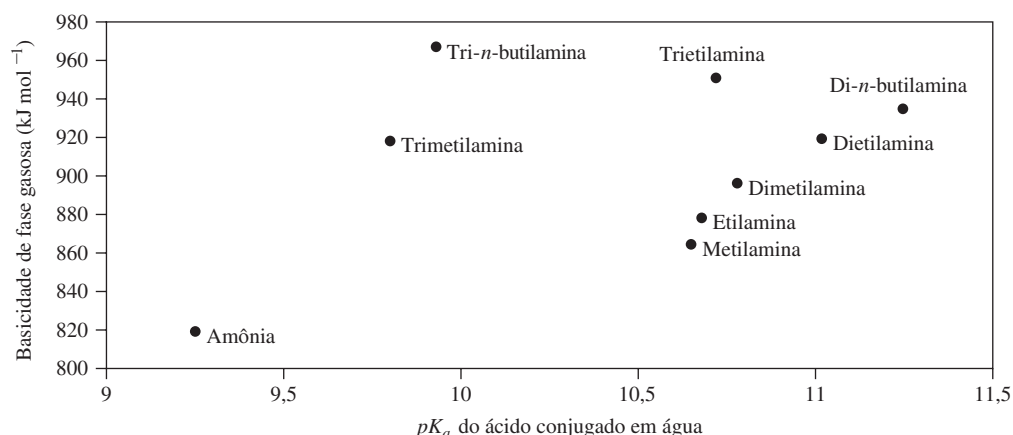


FIGURA 6.2 Basicidade em fase gasosa vs pK_a para amônia e aminas alquil-substituídas.

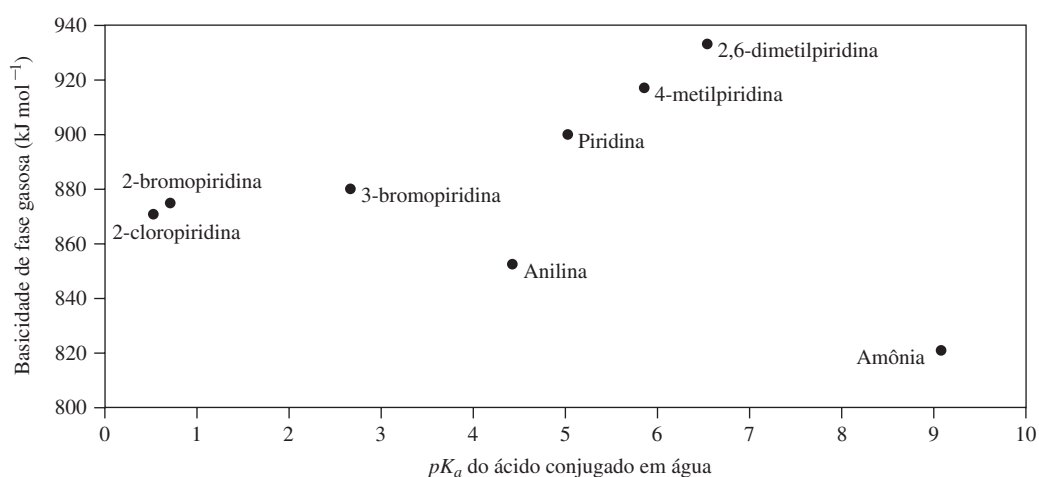


FIGURA 6.3 Basicidade em fase gasosa vs pK_a para amônia e aminas aromáticas.

A substituição de grupos alquílicos por hidrogênio dentro da série de amônia para aminas primárias para aminas secundárias resulta em centros de nitrogênio progressivamente mais ricos em elétrons e bases de Brønsted-Lowry mais fortes. Dentro desta série, uma cadeia de alquila mais longa aumenta o efeito. Da mesma forma, metilpiridinas são bases de Brønsted-Lowry mais fortes do que a piridina. A substituição de átomos ou grupos altamente eletronegativos (por exemplo, flúor, cloro, CF_3 ou CF_3SO_2) resulta em bases mais fracas, ao empurrar a densidade de elétrons para longe do átomo básico de Brønsted. As halopiridinas são bases muito mais fracas do que a piridina. Os valores de acidez da fase gasosa na [Tabela 6.7](#) ilustram o impacto da crescente substituição de CF_3SO_2 .

TABELA 6.7 Impacto da substituição de CF_3SO_2 na acidez em fase gasosa



ΔG = Acidez em fase gasosa (AG)

Ácido	AG (kJ mol^{-1})
$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{CH}_3$	1422
$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$	1344
$(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NH}$	1221
$(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}_2$	1209

Dados de J.-F. Gal, P.-C. Maria, E. D. Raczynska, *J. Mass Spectrom.*, **2001**, 36, 699.

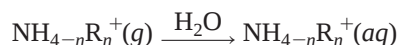
Os efeitos indutivos fornecem uma maneira razoável de racionalizar essa classificação de basicidade em fase gasosa:



Como tri-*n*-butilamina é mais básica do que trietilamina em fase gasosa, podemos postular que a trimetilamina é menos básica que as aminas secundárias, uma vez que os dois longos grupos alquila e hidrogênio aumentam a densidade de elétrons no nitrogênio mais que três grupos metila. Talvez mais interessante ainda seja a classificação da basicidade aquosa das aminas a seguir, que parece contradizer a racionalização indutiva de seus valores em fase gasosa. As aminas terciárias são mais fracas do que o esperado.

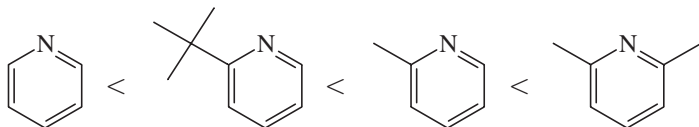


Além disso, em solução aquosa, as aminas metil-substituídas têm basicidades na ordem de $\text{NMe}_2 > \text{NH}_2\text{Me} > \text{NMe}_3 > \text{NH}_3$ como apresentado na Tabela 6.5 e mostrado na Figura 6.2. As aminas etil-substituídas são na ordem de $\text{NEt}_2 > \text{NEt}_3 > \text{NH}_2\text{Et} > \text{NH}_3$. Nessas séries, as aminas terciárias são mais fracas do que o esperado, devido à menor solvatação de seus cátions protonados. Magnitudes da entalpia de solvatação para a reação geral



estão na ordem $\text{NH}_3\text{R}^+ > \text{NH}_2\text{R}_2^+ > \text{NHR}_3^+$.^X A solvatação depende do número de átomos de hidrogênio disponíveis para formar ligações de hidrogênio $\text{O} \cdots \text{H}-\text{N}$ com água. Com menos átomos de hidrogênio disponíveis para formar ligações de hidrogênio, as moléculas mais altamente substituídas são tornadas menos básicas. A concorrência entre estes efeitos de indução e a solvatação cria a ordem confusa de basicidade da solução. A oportunidade máxima para a formação de ligações de hidrogênio com NH_4^+ em meio aquoso desempenha um papel importante na basicidade da solução de NH_3 ser mais forte que todas as bases na Figura 6.3, apesar de NH_3 apresentar a menor basicidade em fase gasosa entre essas bases. A Figura 6.3 mostra também que a piridina e a anilina têm maiores basicidades em fase gasosa do que a amônia, mas são bases mais fracas do que NH_3 em solução aquosa. A maior basicidade de NH_3 em água também é atribuída a melhores ligações de hidrogênio com NH_4^+ em relação aos íons piridínio ou anilínio.³²

Os **efeitos estéricos** são menos óbvios a partir dessas correlações. Por exemplo, a 2,6-dimetilpiridina, apesar do volume estérico adjacente ao átomo de nitrogênio, é mais básica do que 4-metilpiridina tanto em solução quanto em fase gasosa. No entanto, considere a seguinte classificação de basicidade em solução aquosa:



Poderíamos esperar que 2-*t*-butilpiridina fosse mais básica do que 2-metilpiridina com base nos efeitos indutivos, mas o maior volume estérico butílico terciário atenua a basicidade por questões estéricas, tornando o nitrogênio menos acessível e mais difícil de solvatar após a protonação. Outro efeito estérico lida com uma mudança de geometria que acompanha a protonação; o potencial de bloqueio estérico no ácido conjugado pode atenuar a basicidade. Embora o bloqueio estérico frequentemente exerça papéis importantes na compreensão da acidez/basicidade de Lewis (Seção 6.4.7), o pequeno tamanho do próton torna esses efeitos estéricos menos importantes na aferição da basicidade de Brønsted-Lowry das aminas. Por exemplo, as basicidades em fase gasosa de quinuclidina (1-azabicyclo[2.2.2]octano, 952,5 kJ mol⁻¹) e trietilamina (951,0 kJ mol⁻¹) são quase idênticas, embora os parâmetros geométricos associados ao sistema da quinuclidina cíclica permaneçam essencialmente inalterados após a protonação, e uma mudança estrutural maior acompanhe a conversão de trietilamina para o íon trietilamônio.

^X E. M. Arnett, *J. Chem. Ed.*, **1985**, 62, 385 revisa os efeitos da solvatação, com muitas referências.

6.3.7 Força ácida de Brønsted-Lowry de compostos binários de hidrogênio

Os compostos binários do hidrogênio (aqueles que contêm somente hidrogênio e um outro elemento) variam desde os ácidos fortes HCl, HBr e HI até a base fraca NH_3 . Outros, tais como CH_4 , quase não mostram propriedades ácido-base. Algumas destas moléculas – em ordem crescente de acidez em fase gasosa, da esquerda para a direita – são mostradas na **Figura 6.4**.

Duas tendências aparentemente contraditórias são vistas nesses dados. A acidez é elevada com o aumento do número de elétrons no átomo central, seja transversalmente na tabela ou para baixo; mas os efeitos da eletronegatividade são opostos para as duas direções (**Figura 6.5**). Dentro de cada coluna da tabela periódica, a acidez aumenta descendo a série, como em $\text{H}_2\text{Se} > \text{H}_2\text{S} > \text{H}_2\text{O}$. O ácido mais forte é o elemento maior e mais pesado, situado abaixo na tabela periódica, contendo o não metal de menor eletronegatividade do grupo. Uma explicação para isso é que as bases conjugadas (SeH^- , SH^- e OH^-) com os maiores átomos do grupo principal têm baixa densidade de carga e, portanto, uma menor atração de íons hidrogênio (a ligação $\text{H}-\text{O}$ é mais forte do que a ligação $\text{H}-\text{S}$, que por sua vez é mais forte do que a ligação $\text{H}-\text{Se}$). Como resultado, as moléculas maiores são ácidos fortes, e sua base conjugada é mais fraca.

Por outro lado, dentro de um período, a acidez é maior para os compostos de elementos em direção à direita, com maior eletronegatividade. O argumento da eletronegatividade usado há pouco não é aplicável aqui, porque nesta série, os elementos mais eletronegativos formam os ácidos mais fortes. A ordem de força ácida segue esta tendência: $\text{NH}_3 < \text{H}_2\text{O} < \text{HF}$.

As mesmas tendências gerais de acidez são observadas em solução aquosa. Os três ácidos hidroalogenídicos mais pesados – HCl, HBr e HI – são igualmente fortes na água por causa do efeito de nivelamento. Todos os outros compostos binários do hidrogênio são ácidos mais fracos, sua força diminui em direção à esquerda da tabela periódica. Amônia e metano não apresentam comportamento ácido em solução aquosa, e nem o silano (SiH_4) e a fosfina (PH_3).

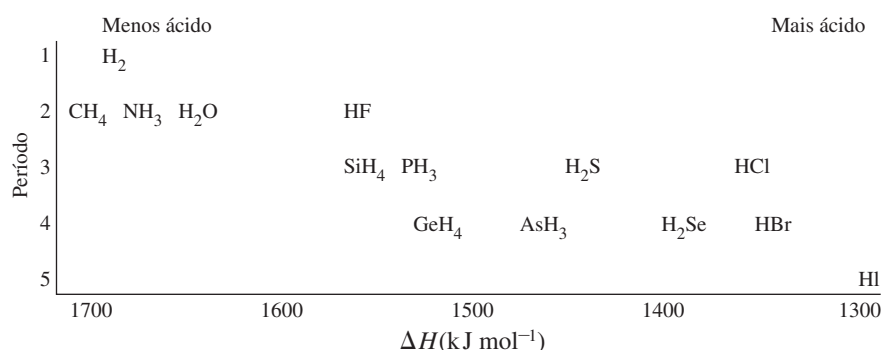


FIGURA 6.4 Entalpia de ionização em kJ mol^{-1} para a reação $\text{HA(g)} \rightarrow \text{A}^-(\text{g}) + \text{H}^+(\text{g})$ (o mesmo que a afinidade de prótons, Seção 6.3.4). (Dados de J. E. Bartmess, J. A. Scott e R. T. McIver, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, 101, 6046; valor de AsH_3 de J. E. Bartmess e R. T. McIver, Jr., *Gas Phase Ion Chemistry*, M. T. Bowers, ed., Academic Press, New York, 1979, p. 87.)

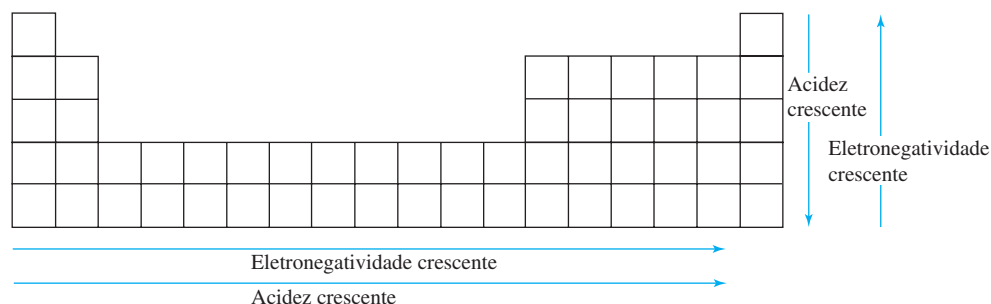
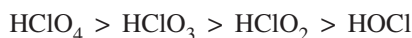


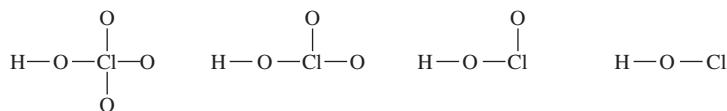
FIGURA 6.5 Tendências em acidez e eletronegatividade de hidretos binários.

6.3.8 Força dos oxiácidos de Brønsted-Lowry

A força ácida dos oxiácidos de cloro em solução aquosa é classificada como se segue:



Os valores de pK_a destes ácidos são:



Ácido	HClO ₄ mais forte	HClO ₃	HClO ₂	HOCl mais fraco
pK_a (298 K)	(-10)	-1	2	7,2

Para oxiácidos com vários hidrogênios ionizáveis, os valores de pK_a aumentam em cerca de cinco unidades com cada remoção de prótons sucessiva:

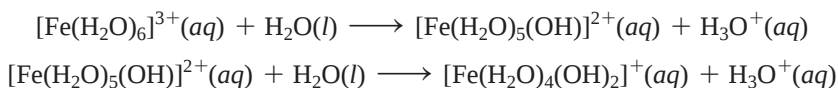
	H ₃ PO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻	H ₂ SO ₄	HSO ₄ ⁻
pK_a (298 K)	2,15	7,20	12,37	<0	2

As tendências nesses valores de pK_a são racionalizadas com base na eletronegatividade e nos argumentos de ressonância. Átomos de oxigênio têm uma alta eletronegatividade e influenciam a distribuição da densidade de elétrons nas moléculas. No caso de oxiácidos, a eletronegatividade de um átomo de oxigênio terminal é maior que a eletronegatividade do grupo OH (Seção 3.2.3). O resultado líquido é uma diminuição da densidade de elétrons que apoia a ligação O—H (juntamente com a força da ligação) a medida que o número de átomos de oxigênio aumenta. Isso torna a ligação O—H mais suscetível à clivagem heterolítica associada com a transferência de prótons de Brønsted-Lowry. Conforme aumenta o número de átomos de oxigênio, aumenta a força ácida do oxiácido.

A carga negativa das bases conjugadas de oxiácidos é estabilizada pela deslocalização, representada por formas de ressonância, onde cada átomo de oxigênio terminal recebe progressivamente uma carga negativa. A base conjugada é estabilizada em maior medida conforme aumenta o número de átomos de oxigênio para esta deslocalização da carga negativa. Quanto mais eficazmente a carga negativa é deslocalizada, mais fraca será a base conjugada e mais forte o ácido.

6.3.9 Acidez de Brønsted-Lowry dos cátions aquosos

Os cátions de metais de transição apresentam comportamento ácido em solução; o impacto de um íon de metal carregado positivamente em suas moléculas de água está relacionado com o efeito indutivo em oxiácidos. As ligações O—H da água ligadas a íons de metais de transição são enfraquecidas, uma vez que a densidade de elétrons da ligação é direcionada para o metal. Por exemplo, Fe³⁺ aquoso é ácido, com espécies de ferro amarelo ou marrom formadas por reações onde ocorre a transferência de prótons a partir de moléculas de água solvatadas resultando em hidróxido ligado.



Em soluções mais básicas, as pontes de hidróxido ou óxido são formadas entre átomos metálicos, resultando em cátions com carga positiva bastante elevada. Quanto maior a carga positiva, maior a acidez das moléculas de água ligadas, e por fim o hidróxido de metal precipita. Um possível primeiro passo neste processo é

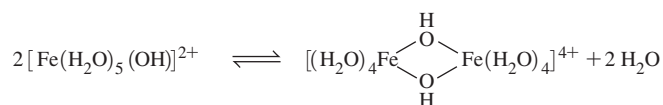


TABELA 6.8 Ácidos de Brønsted-Lowry do íon metálico hidratado (298 K)

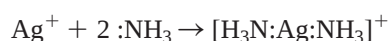
Íon metálico	K_a	Íon metálico	K_a
Fe^{3+}	$6,7 \times 10^{-3}$	Fe^{2+}	5×10^{-9}
Cr^{3+}	$1,6 \times 10^{-4}$	Cu^{2+}	5×10^{-10}
Al^{3+}	$1,1 \times 10^{-5}$	Ni^{2+}	5×10^{-10}
Sc^{3+}	$1,1 \times 10^{-5}$	Zn^{2+}	$2,5 \times 10^{-10}$

NOTA: estas são as constantes de equilíbrio para $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_m]^{n+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{M}(\text{H}_2\text{O})_{m-1}(\text{OH})]^{(n-1)+} + \text{H}_3\text{O}^+$.

Íons metálicos com maiores cargas e raios menores são ácidos mais fortes. Os cátions de metais alcalinos não mostram essencialmente nenhuma acidez, os cátions de metais alcalinos terrosos têm apenas baixa acidez, íons 2+ de metais de transição são fracamente ácidos, íons 3+ de metais de transição são moderadamente ácidos e íons que teriam cargas de 4+ ou mais, como íons monoatômicos, são ácidos tão fortes em soluções aquosas que existem apenas como íons oxigenados. Neste extremo de cargas altas, o cátion sem metal não é mais uma espécie detectável. Em vez disso, íons como permanganato (MnO_4^-), cromato (CrO_4^{2-}), uranila (UO_2^+), dioxovanádio (VO_2^+) e vanadilo (VO_2^+) são formados, com números de oxidação de 7, 6, 5, 5 e 4 para os metais, respectivamente. As constantes de dissociação ácida para íons de metais de transição são apresentadas na **Tabela 6.8**.

6.4 Conceito de ácido-base de Lewis e orbitais de fronteira

Lewis³³ definiu uma base como um **doador de par de elétrons** e ácido como um **aceptor de par de elétrons**.^{XI} A química inorgânica moderna usa extensivamente a definição de Lewis, que engloba a definição de Brønsted-Lowry, uma vez que H^+ aceita um par de elétrons de uma base de Brønsted durante a protonação. A definição de Lewis expande muito a lista de ácidos, para incluir íons metálicos e compostos do grupo principal e fornece uma estrutura para reações não aquosas. A definição de Lewis inclui reações tais como



com o íon de prata como um ácido e amônia como uma base. Nesta classe de reação, o ácido e base de Lewis se combinam para produzir um **aduto**. A ligação que une o ácido e base de Lewis chama-se *ligação covalente coordenada*. Esta ligação apresenta um par de elétrons compartilhados que originou-se da base de Lewis.^{XII} O aduto trifluoreto de boro-amônia, $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_3$, é um complexo ácido-base de Lewis clássico. A molécula de BF_3 descrita nas Seções 3.1.4 e 5.4.6 é trigonal planar. As ligações B—F são altamente polarizadas em virtude da grande diferença de eletronegatividade entre flúor e boro. O boro é frequentemente descrito como deficiente em elétrons. Os elétrons alojados no HOMO da molécula de amônia interagem com o LUMO vazio do BF_3 – que tem uma grande contribuição do orbital $2p_z$ do boro (Figura 5.32) – para formar o aduto. Os orbitais moleculares envolvidos estão representados na **Figura 6.6**, e seus níveis de energia são mostrados na **Figura 6.7**. A força motriz para a formação de aduto é a estabilização dos elétrons do HOMO doador.

As ligações B—F em $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_3$ são curvadas para longe da amônia em uma geometria quase tetraédrica. O aduto trifluoreto de boro-éter dietila relacionado, $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, é usado na síntese. O HOMO do éter dietílico possui densidade de elétrons significativa no oxigênio, como refletido na estrutura de Lewis através de dois pares de pares não ligantes para o oxigênio. Esses elétrons são relativamente ricos em energia e podem ser estabilizados por meio de interação com um LUMO adequado. Neste caso, os elétrons do HOMO atacam o LUMO centrado no boro, alterando a geometria em torno de B, de planar para quase tetraédrica, conforme mostrado na **Figura 6.8**. Como resultado, BF_3 , com um ponto de ebulição $-99,9^\circ\text{C}$ e éter dietílico com

^{XI} Uma base de Lewis é também chamada de um **nucleófilo**, e um ácido de Lewis é também chamado de um **eletrófilo**.

^{XII} Em uma ligação covalente padrão, como em H_2 , cada átomo fornece formalmente um elétron para cada par ligante.

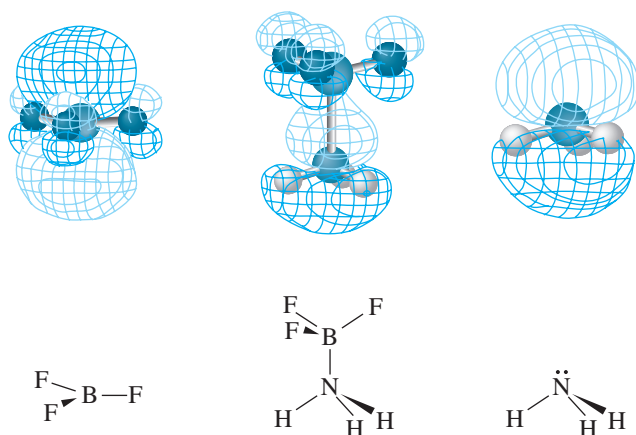


FIGURA 6.6 Ligação doador-aceptor em $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_3$.

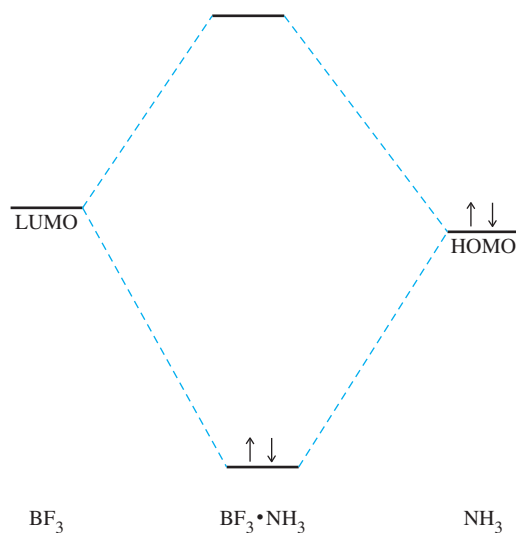


FIGURA 6.7 Diagrama de nível de energia simplificado para ligação doador-aceptor em $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_3$.

um ponto de ebulição de $34,5^\circ\text{C}$, formam um aduto com um ponto de ebulição de aproximadamente 125°C . Nesta temperatura, a ligação covalente coordenada dissocia-se para produzir BF_3 e $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$. As propriedades físicas e químicas dos adutos são muitas vezes radicalmente diferentes dos componentes ácido e base de Lewis.

Os adutos ácido-base de Lewis envolvendo íons de metal são chamados **compostos de coordenação**; sua química será discutida nos Capítulos 9 a 14.

6.4.1 Orbitais de fronteira e reações ácido-base³⁴

A descrição do orbital molecular das reações ácido-base na Seção 6.4 usa **orbitais moleculares de fronteira**, aqueles na fronteira ocupada e não ocupada, que pode ser ainda ilustrada em mais detalhes por $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$. Nesta reação, o orbital a_1 contendo o par isolado de elétrons da molécula de amônia (Figura 5.30) combina-se com o orbital $1s$ vazio do íon hidrogênio para

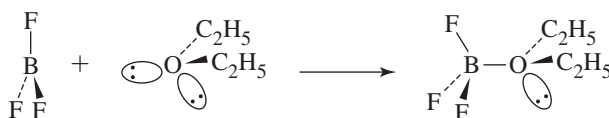


FIGURA 6.8 Formação do boro aduto trifluoreto-éter numa perspectiva de Lewis.

formar orbitais ligantes e antiligantes. O par isolado no orbital a_1 de NH_3 é estabilizado por esta interação, conforme mostrado na **Figura 6.9**. O íon NH_4^+ tem a mesma estrutura de orbital molecular que o metano, CH_4 , com quatro orbitais ligantes (a_1 e t_2) e quatro orbitais antiligantes (também a_1 e t_2). Combinando os sete orbitais de NH_3 e um orbital H^+ , acompanhados pela mudança na simetria do C_{3v} para T_d , temos os oito orbitais de NH_4^+ . Quando os oito elétrons de valência são colocados nestes orbitais, um par entra no orbital ligante a_1 , e três pares entram nos orbitais ligantes t_2 . O resultado final é uma redução de energia, quando a_1 não ligante torna-se t_2 ligante, tornando o NH_4^+ combinado mais estável do que $\text{NH}_3 + \text{H}^+$ separados. O HOMO da base NH_3 interage com o LUMO do H^+ ácido, resultando em uma mudança na simetria, criando um novo conjunto de orbitais, um ligante e um antiligante.

Na maioria das reações ácido-base de Lewis, *uma combinação de HOMO-LUMO forma novos orbitais HOMO e LUMO do produto*. Orbitais de fronteira, cujas formas e simetrias permitem a sobreposição significativa, e cujas energias são similares, formam orbitais ligantes e antiligantes úteis. Se as combinações de orbitais não têm nenhuma sobreposição útil, não é possível qualquer ligação final, e eles não podem formar produtos ácido-base.^{XIII}

Quando as formas do HOMO de uma espécie e o LUMO de outra espécie correspondem, forma-se ou não um aduto estável, dependendo das energias orbitais. A formação de uma ligação covalente coordenada robusta requer uma razoável proximidade da energia entre esses orbitais. À medida que as energias destes orbitais ficam mais díspares, a transferência de elétrons do HOMO para o LUMO se torna mais provável, resultando em uma possível reação de oxidação-redução (sem formação de aduto). Um aspecto fascinante do modelo de Lewis é que uma única espécie pode atuar como um agente oxidante, um ácido de Lewis, uma base de Lewis ou um agente redutor, dependendo do outro reagente. Com efeito, desde que cada molécula por definição possui um HOMO e um LUMO, todas as moléculas em princípio podem funcionar como um ácido ou base de Lewis. Embora previsões usando esta abordagem sejam difíceis, quando as energias dos orbitais não são conhecidas, esta perspectiva é útil para racionalizar muitas reações, conforme ilustrado nos exemplos a seguir.

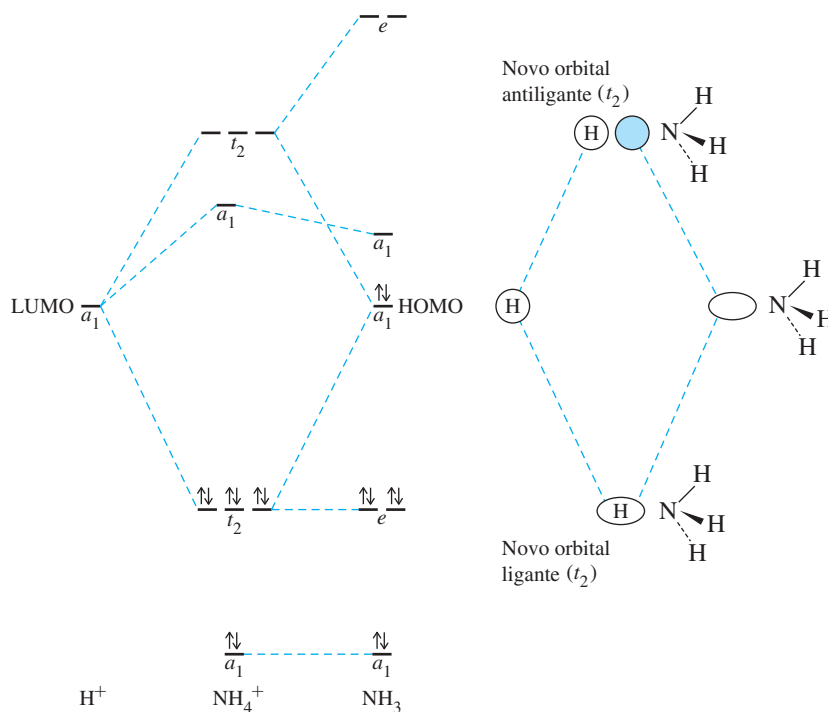


FIGURA 6.9 Níveis de energia molecular de $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$.

^{XIII} Em casos menos comuns, os orbitais com a geometria e a energia necessárias não incluem o HOMO. Essa possibilidade deve ser lembrada. Quando isso acontece, o HOMO é geralmente um par isolado que não tem a geometria necessária para a ligação com o ácido.

EXEMPLO 6.1

A água desempenha papéis diferentes que podem ser compreendidos a partir da perspectiva de interações de orbitais de fronteira.

Água como agente oxidante

Um exemplo seria a reação da água com o cálcio. Nesta situação, os orbitais de fronteira da água têm significativamente menos energia do que os orbitais de fronteira do cálcio (metais alcalinos reagem da mesma forma, mas tem apenas um elétron em seu orbital de *s* mais alto).^{XIV} As energias são suficientemente diferentes e nenhum aduto pode se formar, mas a transferência de elétrons ocorre a partir da base de Lewis para o ácido de Lewis. Ninguém classificaria Ca como uma base de Lewis em química introdutória, mas é assim classificada dentro deste modelo!

Da simples transferência de elétrons de cálcio para água, podemos esperar a formação de H_2O^- , mas a transferência de elétrons para o LUMO antiligante de H_2O resulta no enfraquecimento da ligação O–H, levando-a à formação de gás hidrogênio. H_2O é reduzida a H_2 e OH^- , e Ca é oxidado para Ca^{2+} :

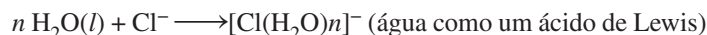


Embora a diferença relativamente ampla de energia entre as órbitas participantes de Ca e H_2O desempenhe um papel importante na força motriz desta reação, a termodinâmica associada com a solvatação do íon e a evolução do gás também é vital.

Solvatação de um ânion

Se orbitais com formas correspondentes têm energias semelhantes, os orbitais ligantes ao aduto resultantes terão energia menor do que o HOMO da base de Lewis, e uma diminuição líquida de energia (estabilização de elétrons no novo HOMO) leva à formação de um aduto. A estabilidade do aduto depende da diferença entre a energia total do produto e a energia total dos reagentes.

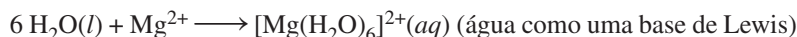
Um exemplo com água como acceptor (com orbitais de fronteira de energia mais baixa) é sua interação com o íon cloreto:



O produto é cloreto solvatado. Neste caso, a água é o acceptor, usando como LUMO um orbital antiligante centrado principalmente nos átomos de hidrogênio (Figura 5.28). O HOMO de cloreto é um orbital *3p* ocupado por um par de elétrons. Esta abordagem de orbitais de fronteira pode ser aplicada a muitas interações íon-dipolo.

Solvatação de um cátion

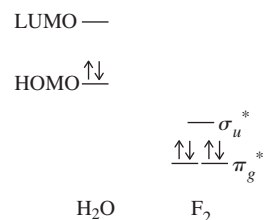
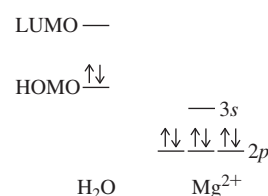
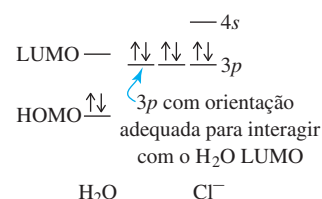
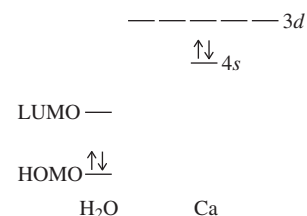
Um reagente com orbitais de fronteira com menos energia do que os da água (por exemplo, Mg^{2+}) permite que a água atue como um doador. Neste exemplo, o aduto resultante é um cátion de metal solvatado:



A água desempenha o seu papel tradicional como uma base de Lewis, contribuindo principalmente com um par isolado vindo de HOMO, que é o orbital $2p_y$ do átomo de oxigênio (Figura 5.28). O LUMO do íon magnésio (Mg^{2+} é o ácido de Lewis) é o orbital *3s* vazio. Este modelo fornece uma perspectiva introdutória da força motriz para a formação de cátions metálicos hidratados. Mais detalhes serão fornecidos no Capítulo 10.

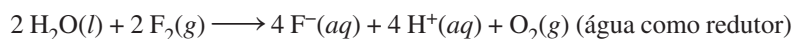
Água como agente redutor

Por fim, se o reagente tem orbitais de fronteira com muito menos energia do que os orbitais da água (F_2 , por exemplo), a água atua como um redutor e transfere elétrons para o outro reagente.



^{XIV} Orbitais de fronteira podem ser orbitais *atômicos*, bem como orbitais *moleculares*.

O destino da H_2O não é o resultado instantâneo da transferência de elétrons (H_2O^+), mas a formação de oxigênio molecular e íons hidrogênio:



Podemos agora exprimir a definição de Lewis de ácidos e bases, em termos de orbitais de fronteira:

Uma base tem um par de elétrons em um HOMO de simetria adequada para interagir com o LUMO do ácido.

Uma excelente interação de energia entre o HOMO da base e o LUMO do ácido leva à formação de aduto, com uma ligação covalente coordenada. Diferenças mais díspares de energia entre os orbitais de fronteira podem resultar em reações de oxirredução iniciadas pela transferência de elétrons da base para o ácido. Embora esse modelo deva ser considerado em conjunto com outras considerações (mais notavelmente termodinâmicas) para prever o destino dos reagentes potenciais, a perspectiva de orbitais de fronteira fornece um quadro conceitual para a análise das reações.

6.4.2 Suporte espectroscópico para as interações de orbitais de fronteira

As reações do I_2 como um ácido de Lewis com solventes básicos de Lewis mostram de modo evidente o efeito da formação de aduto. As mudanças espectrais causadas pelas variações na energia dos níveis energéticos eletrônicos participantes (Figuras 6.10 e 6.11) são impressionantes. Os maiores níveis de energia de I_2 são mostrados à esquerda na Figura 6.10, com uma ordem de ligação de 1 devido aos orbitais preenchidos ligantes $9\sigma_g$ e $4\pi_u$ e antiligantes $4\pi_g^*$. I_2 gasoso é violeta, absorvendo luz perto de 500 nm, para afetar a excitação eletrônica do nível $4\pi_g^*$ para o nível $9\sigma_u^*$. Esta absorção, ampliada devido à excitação do I_2 gasoso nos estados fundamentais e excitados vibracionais e rotacionais, remove fótons das partes amarelas, verdes e azuis do espectro visível, transmitindo vermelho e violeta que se combinam para formar a cor violeta observada.

Em solventes como o hexano, com orbitais de fronteira, nem amena nem robusta capacidade de formação de aduto nem da transferência de elétrons com I_2 , a estrutura eletrônica do iodo é essencialmente inalterada, e a cor permanece essencialmente a mesma violeta. Os espectros de absorção de I_2 gasoso e soluções de I_2 em hexano são quase idênticos na faixa visível (Figura 6.11). No entanto, no benzeno e em outros solventes de elétrons π , a cor se torna mais avermelhada; e nos bons doadores – como éteres, álcoois e aminas – a cor se torna distintamente marrom. A solubilidade do I_2 também aumenta, à medida que a capacidade do solvente para interagir como um doador para I_2 é reforçada. A interação de um orbital doador do solvente com LUMO $9\sigma_u^*$ de I_2 resulta em um orbital ligante ocupado com menor energia e um orbital antiligante desocupado de maior energia. Como resultado, a transição $\pi_g^* \rightarrow \sigma_u^*$ para o aduto I_2 + doador é deslocada para maior energia, e o pico de absorbância é desviado para o azul. A cor transmitida se desloca em direção à cor marrom (combinação de vermelho, amarelo e verde), uma vez que mais luz amarela e verde atravessa. A água é um doador pobre para o LUMO I_2 ; I_2 é muito pouco solúvel em água. Em contraste, I^- , um doador excelente para o LUMO de I_2 ; I^- reage com I_2 para formar I_3^- , que é muito solúvel em água, produzindo uma solução marrom. Quando a interação entre o doador e I_2 é forte, o LUMO do aduto é deslocado para uma energia maior, resultando na transição doador-aceptor ($\pi_g^* \rightarrow \sigma_u^*$) com mais energia. As ligações covalentes coordenadas formadas nestes adutos são chamadas de **ligações de halogênio** (Seção 6.4.5).

Além da absorção de doador-aceptor, uma nova banda ultravioleta (230 a 400 nm, TC marcada na Figura 6.11) aparece durante a formação de aduto. Esta absorção é associada com a transição $\sigma \rightarrow \sigma^*$ entre os dois orbitais formados pela interação entre os orbitais de fronteira. Como o orbital doador (neste caso, do solvente ou I^-) contribui ao máximo para reduzir o orbital σ do aduto, e o LUMO de I_2 contribui ao máximo para o orbital σ^* do aduto, a transição TC transfere um elétron de um orbital que é principalmente de composição de doador para um que é principalmente de composição de aceptor. Por isso o nome **transferência de carga** (TC) para esta transição. A energia dessa transição é menos previsível, porque depende da energia do

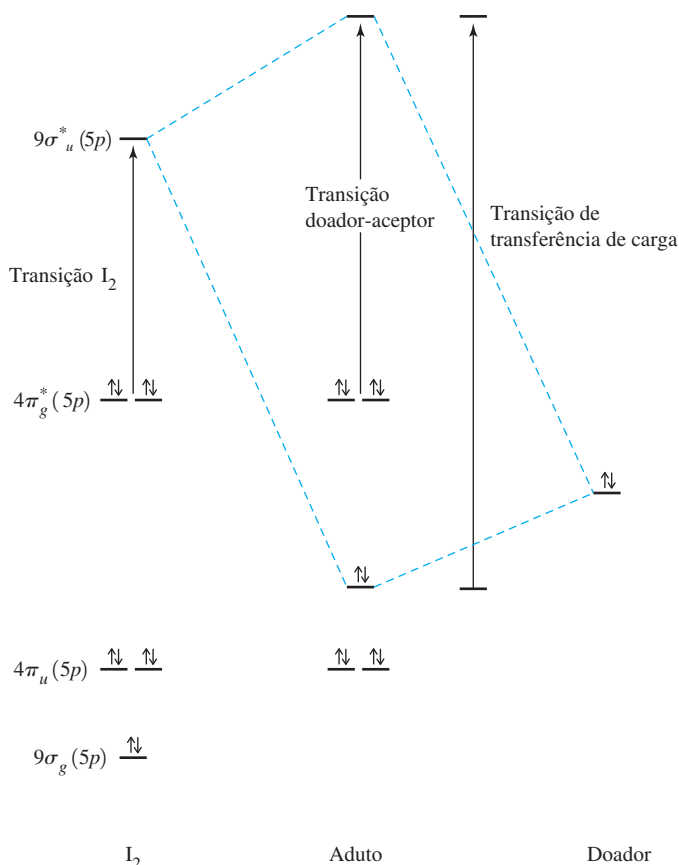


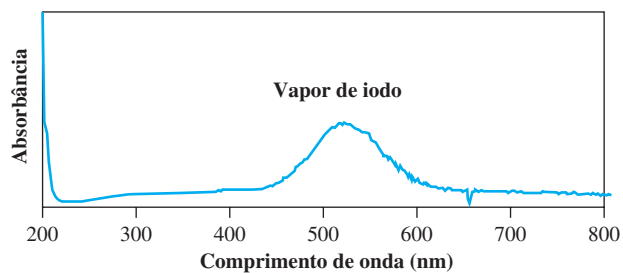
FIGURA 6.10 Transições eletrônicas nos adutos I_2 .

orbital doador. Essas transições resultam em um desvio na densidade de elétrons, de uma região do aduto para outra, pela excitação. Os fenômenos de transferência de carga são evidentes em muitos adutos e fornecem mais evidências experimentais para a utilidade do modelo de reatividade dos orbitais de fronteira. A transferência de carga em complexos de metais de transição será discutida no Capítulo 11.

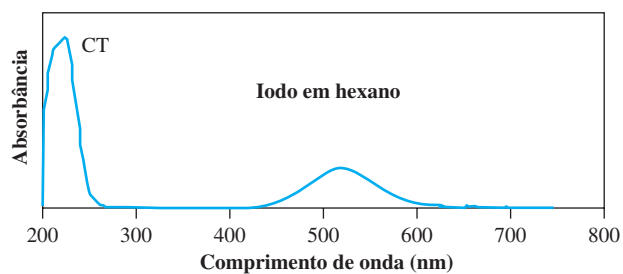
6.4.3 Quantificação da basicidade de Lewis

Um esforço significativo já foi dedicado para quantificar a basicidade de Lewis. Deste ponto de vista, a **basicidade de Lewis** é definida como *a tendência termodinâmica de uma substância para atuar como uma base de Lewis*. Medidas comparativas desta propriedade são fornecidas pelas constantes de equilíbrio para a formação de aduto das bases de Lewis com um ácido de referência comum.³⁵ Um desafio importante é identificar um ácido de referência adequado para avaliar uma variedade de bases. Como a basicidade de Lewis é um fenômeno complicado, que é modificado sutilmente por efeitos estéricos e eletrônicos, a classificação da basicidade para um conjunto de bases de Lewis pode variar dependendo do ácido de referência utilizado. Como discutido anteriormente para a afinidade por prótons (Seção 6.3.4), as medições em fase gasosa são ideais para determinar as basicidades de Lewis, sem a complicação de efeitos da solvatação. No entanto, na prática, a maioria dos dados termodinâmicos para bases de Lewis foram obtidos em solução, com importante atenção à seleção do solvente. Um solvente ideal para esses estudos dissolveria uma variedade de bases, mas sem reagir significativamente com estes solutos como um ácido de Lewis.^{XV} Além disso, uma base de Lewis pode se tornar menos básica por um

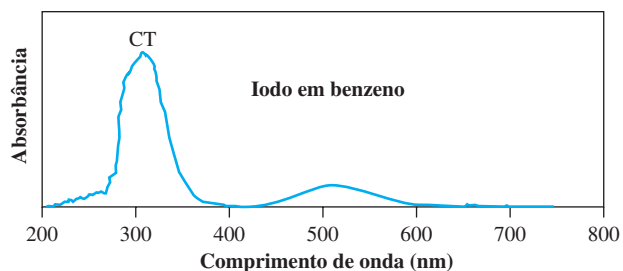
^{XV} Em sua essência, espera-se que um solvente interaja principalmente com solutos através das forças de dispersão. Solventes nessa categoria (por exemplo, hidrocarbonetos) em geral são limitados aos solutos relativamente apolares. Às vezes, solventes mais polares devem ser empregados, tornando a quantificação da basicidade de Lewis mais complicada, já que a entalpia associada à solvatação desempenha um papel crescente.

FIGURA 6.11 Espectros de I_2 com diferentes bases.

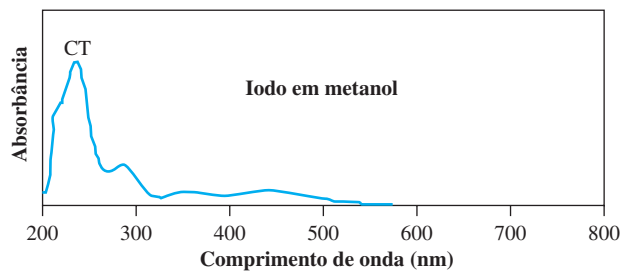
O vapor de I_2 é roxo ou violeta, absorvendo perto de 520 nm, sem bandas de transferência de carga.



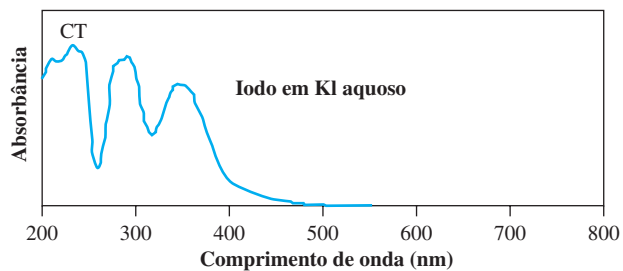
I_2 em hexano é roxo ou violeta, absorvendo perto de 520 nm, com banda de transferência de carga em cerca de 225 nm.



I_2 em benzeno é vermelho-violeta, absorvendo perto de 500 nm, com banda de transferência de carga em cerca de 300 nm.



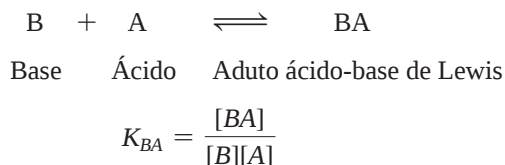
I_2 em metanol é marrom-amarelado, absorvendo perto de 450 nm, com uma banda de transferência de carga perto de 240 nm e um ombro em 290 nm.



I_2 em KI aquoso é marrom, absorvendo perto de 360 nm, com bandas de transferência de carga em energia mais alta.

determinado ácido de Lewis em um solvente em relação ao outro solvente. Selecionar um único solvente que atenda a esses critérios para muitas bases de Lewis é uma tarefa difícil.

Com este desafio de delineamento experimental em mente, quantificar a basicidade de Lewis é simples na teoria. As constantes de equilíbrio para a formação de aduto (K_{BA} , mais comumente expresso como $\log K_{BA}$) podem ser classificadas através do aumento da K_{BA} ou $\log K_{BA}$ para comunicar a crescente basicidade de Lewis da base utilizada para a formação do aduto.



As solubilidades de I_2 em solventes diferentes fornecem uma maneira qualitativa para avaliar a basicidade de Lewis destes solventes em relação a I_2 . A **Tabela 6.9** mostra os valores de $\log K_{BA}$ para a formação de adutos do ácido de Lewis I_2 com bases de Lewis nos solventes CCl_4 e CHCl_3 . É interessante notar que estas cinco bases apresentam a mesma classe de basicidade de Lewis em relação a I_2 nestes solventes. No entanto, as basicidades absolutas são bastante diferentes. Por exemplo, N,N-dimetilformamida é aproximadamente cinco vezes mais básica em relação a I_2 em CCl_4 que em CHCl_3 . E com base nestes dados, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{Se}$ é um pouco mais básico em relação a I_2 em CHCl_3 do que em CCl_4 , embora todas as outras bases sejam mais básicas que ácido em CCl_4 .

As evidências espectroscópicas para a formação de aduto I_2 (Seção 6.4.2) sugerem que a medição espectroscópica da basicidade de Lewis seja possível. A exigência é que o ácido de Lewis de referência deve apresentar uma mudança espectroscópica quando da formação do aduto (por exemplo, um deslocamento químico em RMN, mudança no espectro UV-Vis ou IV) que possa ser atribuída principalmente à força da ligação covalente coordenada dentro do aduto. Embora essas medições espectrais sejam geralmente de rotina (Figura 6.11), sua confiabilidade em avaliar com precisão a basicidade de Lewis deve ser confirmada através da correlação desses dados (por exemplo, qual foi a amplitude da variação no deslocamento químico ou na absorção visível?) para valores de K_{BA} ou ΔH° para as reações de complexação.

6.4.4 A escala de afinidade do BF_3 para a basicidade de Lewis

O ácido de Lewis BF_3 é a referência mais comumente empregada para analisar a basicidade de Lewis. A afinidade do BF_3 por muitas bases foi medida em solução de diclorometano, onde a afinidade é definida como a magnitude da variação de entalpia de formação de aduto:



Essas entalpias devem ser corrigidas para o ΔH° para BF_3 dissolvendo-se no solvente. Após este ajuste, afinidades de BF_3 crescentes indicam ligação covalente coordenada forte, consequentemente aumentando a basicidade de Lewis da base para BF_3 . Algumas afinidades de BF_3 estão listadas na **Tabela 6.10**. Os efeitos estéricos e eletrônicos, sugeridos por estes dados serão discutidos nas Seções 6.4.6 e 6.4.7.

TABELA 6.9 $\log K_{BA}$ para (I_2 • adutos base de Lewis) em diferentes solventes (298 K)

Base de Lewis	$\log K_{BA}$ em CCl_4	$\log K_{BA}$ em CHCl_3
tetra-hidrofurano	0,12	-0,44
N, N-dimetilformamida	0,46	-0,22
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{O}$	1,38	0,89
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{S}$	2,26	2,13
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{Se}$	3,48	3,65

Dados de *Lewis Basicity and Affinity Scales Data and Measurement*, John Wiley and Sons, p. 33, 91–101, 295–302.

TABELA 6.10 Afinidades do BF_3 por bases de Lewis em CH_2Cl_2 (298 K)

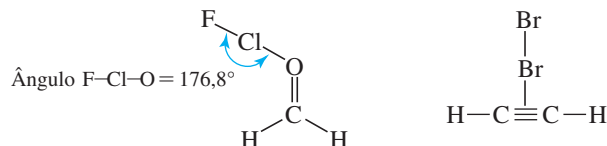
Base de Lewis	Afinidade por BF_3 (kJ mol^{-1})
4-dimetilaminopiridina	151,55
Trimetilamina	139,53
3-metilpiridina	130,93
4-fenilpiridina	129,50
Piridina	128,08
2-metilpiridina	123,44
2-fenilpiridina	103,34
Trimetilfosfina	97,43
tetraidrofurano	90,40
2-trifluorometilpiridina	82,46
2- <i>tert</i> -butilpiridina	80,10
Tetraidrotiofeno	51,62

Dados de *Lewis Basicity and Affinity Scales Data and Measurement*, John Wiley and Sons, p. 33, 91–101, 295–302.

Das bases de Lewis na Tabela 6.10, a 4-dimetilaminopiridina tem a maior afinidade por BF_3 e é a base de Lewis mais forte. Quais são os extremos de afinidade por BF_3 ? Essa questão é interessante. Revela a grande variedade de moléculas que podem funcionar como bases de Lewis para BF_3 . A super base (Brønsted) 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU, Figura 6.1) também tem uma afinidade muito grande por BF_3 ($159,36 \text{ kJ mol}^{-1}$). Afinidades muito baixas por BF_3 foram relatadas para o eteno ($5,4 \text{ kJ mol}^{-1}$) e o propeno ($6,9 \text{ kJ mol}^{-1}$) em nitrogênio líquido. No entanto, esses dados não podem ser comparados diretamente com os valores determinados em diclorometano (Tabela 6.10). Nestes adutos, os hidrocarbonetos insaturados presumivelmente usam seus HOMOs ligantes π como doadores de orbitais.³⁶ O papel dos complexos olefina-borano como intermediários na síntese química já foi proposto.³⁷

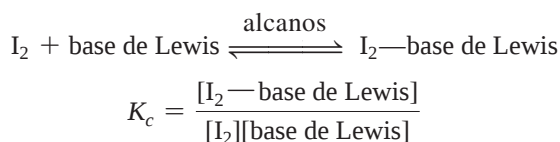
6.4.5 Ligações halogênicas

As reações de I_2 como um ácido de Lewis com solventes doadores e bases de Lewis foram discutidas nas Seções 6.4.2 e 6.4.3. As ligações covalentes coordenadas formadas pelos halogênios (X_2) e inter-halogênios (XY , por exemplo, ICl , discutido na Seção 8.9.1) para bases de Lewis são chamadas **ligações halogênicas**.³⁸ Essas interações doador-aceptor, conhecidas há muito tempo, apresentando muitas semelhanças com as ligações de hidrogênio (Seção 6.5.1), foram “redescobertas” e mostram potenciais no *design* de drogas e ciência dos materiais.³⁹ As **ligações halogênicas** normalmente exibem ângulos de 180° aproximadamente entre o átomo doador e o halogênio aceptor, consistente com a aceitação por parte do LUMO σ^* do halogênio, que se encontra ao longo do eixo de ligação halogênica. Como um exemplo, a estrutura do aduto ClF em fase gasosa com formaldeído foi determinada por espectroscopia rotacional e um ângulo $\text{O} \cdots \text{Cl}-\text{F}$ $176,8^\circ$ foi encontrado, com a ligação covalente coordenada no local esperado com base no HOMO do formaldeído e LUMO do ClF .⁴⁰ Na fase gasosa o aduto acetileno- Br_2 , o LUMO do halogênio interage com o HOMO da ligação π do acetileno.⁴⁰



Conforme descrito na Seção 6.4.3, o ácido de Lewis I_2 é usado para catalogar a basicidade de Lewis por meio da determinação das constantes de equilíbrio (K_c) associadas com formação de aduto.

O desafio experimental é determinar as concentrações do aduto I_2 e da base de Lewis I_2^- . Estas muitas vezes são obtidas por meio de espectroscopia UV-Visível, examinando a transferência de carga e as transições doador-aceptor (Seção 6.4.2).



Uma extensa compilação de valores de K_c está disponível para uma variedade de bases de Lewis do grupo principal, com a maioria sendo determinada no heptano.⁴¹ Existe interesse em desenvolver uma escala de afinidade de I_2 definida da mesma forma que a escala de afinidade de BF_3 (baseada no ΔH° de formação de aduto). Muitos valores de ΔH° foram determinados para reações de I_2 com bases de Lewis, mas a reconciliação de dados obtidos por diferentes condições experimentais para comparações confiáveis da afinidade de I_2 permanecem um desafio.

Como esperamos que a ligação dentro de um halogênio se altere mediante a complexação com uma base de Lewis? Desde que a formação de aduto resulte em doação para o LUMO σ^* do halogênio, essa ligação deveria enfraquecer e alongar-se. A redução subsequente da constante de força de ligação halogênio-halogênio é mostrada por uma diminuição na frequência de alongamento da ligação, sugerindo a possibilidade de avaliar a basicidade Lewis determinando quanto a frequência de alongamento diminui em comparação com a do halogênio livre. Essa inicialmente parece ser uma estratégia muito atraente; uma alteração na propriedade espectroscópica de apenas uma ligação pode ser correlacionada com a basicidade de Lewis. Infelizmente, modos vibracionais que apresentam alongamento considerável em halogênio ou inter-halogênio geralmente também incluem o movimento do átomo básico Lewis. Não obstante, as alterações de frequência de estiramento induzidas em I_2 , ICN e ICl pela complexação foram tabuladas para muitos complexos e correlacionadas à basicidade de Lewis com razoável efetividade.^{XVI} A frequência de alongamento infravermelho da ligação I—C no ICN (485 cm^{-1} não complexado) apresenta desvios para o vermelho (de baixa energia) mediante complexação que varia de 5 cm^{-1} (no benzeno- ICN) a 107 cm^{-1} (na quinuclidina- ICN). A faixa de desvios para o vermelho observada em complexos I_2 não é tão acentuada. Observou-se um desvio para o vermelho máximo de apenas $39,5\text{ cm}^{-1}$ na piperidina- I_2 .^{XVII} Esses desvios para o vermelho correlacionam-se razoavelmente bem com os valores de $\log K_c$, especialmente quando bases de Lewis semelhantes são comparadas.

Na Seção 6.4.2 discutiu-se que a transição doador-aceptor em complexos I_2 -base de Lewis é modificada dependendo da extensão da interação do doador com o LUMO de I_2 . O desvio para o azul (para maior energia) na transição $4\pi_g^* \rightarrow \pi 9\sigma_u^*$ pela complexação de I_2 também foi correlacionado com a força da base de Lewis. Como mostrado na Figura 6.10, essa transição aumenta em energia, à medida que aumenta a força da base. A Tabela 6.11 lista os desvios para o azul induzidos por bases selecionadas, utilizadas para avaliar a basicidade de Lewis.

6.4.6 Efeitos indutivos na acidez e na basicidade de Lewis

A análise da classificação da basicidade Lewis na Tabela 6.10 requer que se levem em consideração os efeitos indutivos. A substituição de átomos ou grupos eletronegativos, como o flúor ou cloro, no lugar de hidrogênio na amônia ou fosfina resulta em bases mais fracas. O átomo eletronegativo atrai os elétrons para si e, como resultado, o átomo de nitrogênio ou fósforo tem carga menos negativa e seu par isolado é menos prontamente doado para um ácido. Por exemplo, PF_3 é uma base de Lewis muito mais fraca do que PH_3 . Um efeito similar na direção inversa resulta da substituição de grupos alquílicos por hidrogênio. Por exemplo, nas aminas, os grupos alquila contribuem com elétrons para o nitrogênio, aumentando seu caráter negativo e tornando-o uma base mais forte.



^{XVI} O modo de estiramento de I_2 é inativo no IV, mas os modos vibracionais com contribuição I—I significativa se tornam ativos após a complexação. A banda de estiramento de I_2 livre é de 210 cm^{-1} segundo a espectroscopia de Raman.

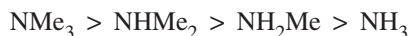
^{XVII} Para os desvios infravermelhos tabulados de ICN , I_2 e ICl , bem como desvios para o azul $4\pi_g^* \rightarrow 9\sigma_u^*$: C. Laurence e J.-F. Gal, *Lewis Basicity and Affinity Scale Data and Measurement*, John Wiley and Sons, United Kingdom, 2010, pp. 286–306.

TABELA 6.11 Desvios para o azul na transição $4\pi_g^* \rightarrow 9\sigma_u^*$ em complexos I_2 em heptano a 15 °C

Base de Lewis	Desvio para o azul (cm ⁻¹)
Piridina	4560
Dimetilsulfeto	3570
THF	2280
Dietil éter	1950
Acetonitrila	1610
Tolueno	580
Benzeno	450

Dados de *Lewis Basicity and Affinity Scales Data and Measurement*, John Wiley and Sons, p. 33, 91–101, 295–302.

A substituição adicional aumenta o efeito, com a seguinte ordem resultante de força das bases de Lewis em fase gasosa:



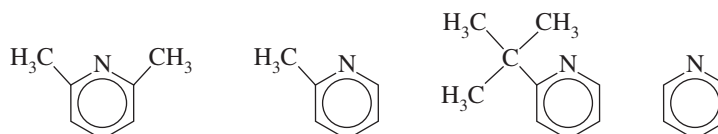
Esses **efeitos indutivos** são semelhantes aos efeitos observados em moléculas orgânicas contendo grupos que contribuem com elétrons ou que retiram elétrons. É preciso ter cuidado na aplicação desta ideia a outros compostos. Os halogenetos de boro não seguem este raciocínio, porque BF_3 e BCl_3 tem uma ligação π significativa que aumenta a densidade de elétrons no átomo de boro. Focar-se exclusivamente na eletronegatividade do halogênio conduziria a uma previsão que BF_3 seria o ácido de Lewis mais forte dos halogenetos de boro. Seria esperado que a alta eletronegatividade dos átomos de flúor afastasse mais fortemente a densidade de elétrons do boro. No entanto, os diferentes comprimentos de ligação boro-halogênio também desempenham um papel importante. As ligações B—F relativamente curtas em BF_3 permitem que a ligação π mencionada anteriormente elimine parcialmente a acidez de Lewis no boro. O desenvolvimento de estratégias para medir a acidez de Lewis dos haletos de boro continua sendo uma meta contemporânea.^{42,43} Os cálculos que aplicam a teoria do *cluster*⁴¹ e a determinação da deficiência de valência do boro⁴² são compatíveis com a acidez de Lewis aumentando como $BF_3 < BCl_3 < BBr_3 < BI_3$. À medida que ocorrem aumentos de tamanho do átomo de halogênio, a ligação B—X fica mais longa, e a interação π que atenua a acidez de Lewis de boro diminui em importância.

6.4.7 Efeitos estéricos sobre a acidez e a basicidade de Lewis

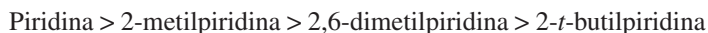
Os efeitos estéricos também influenciam o comportamento ácido-base. Quando grupos volumosos são obrigados a ficar juntos pela formação de aduto, sua repulsão mútua torna a reação menos favorável. Brown, um dos principais colaboradores para esses estudos,⁴⁴ descreveu moléculas como tendo pressão anterior (PA) ou pressão posterior (PP), dependendo se os grupos volumosos interferem diretamente com a abordagem de um ácido e uma base entre si, ou se os grupos volumosos interferem uns com os outros quando os efeitos de repulsão os forçam a dobrar-se e afastar-se da outra molécula, formando o aduto. Brown também abordou os efeitos das diferenças eletrônicas dentro das moléculas de cadeias internas semelhantes (I). As reações envolvendo aminas e piridinas substituídas foram usadas para diferenciar esses efeitos.

EXEMPLO 6.2

Conforme discutido na Seção 6.3.6, as reações de uma série de piridinas substituídas com íons de hidrogênio mostram esta ordem das forças das bases de Brønsted-Lowry:



Essa informação corresponde à ordem esperada para a doação de elétrons por grupos alquila; o grupo *t*-butila por possuírem efeitos estéricos e indutivos que se contrabalançam. Contudo, a reação com ácidos de Lewis maiores, tais como BF_3 ou BMe_3 , mostra a seguinte ordem de basicidade de Lewis:



Os átomos maiores de flúor ou grupos metila ligados ao boro e os grupos sobre a posição *orto* das piridinas substituídas interferem uns com os outros, quando as moléculas se aproximam umas das outras, então a reação com as piridinas substituídas é menos favorável. A interferência é maior com a piridina 2,6-substituída e ainda maior para a piridina substituída *t*-butílica. Este é um exemplo da cadeia F.

EXERCÍCIO 6.4 Com base em argumentos indutivos, você esperaria que o trifluoreto de boro ou o trimetil boro fosse o ácido mais forte em reação com NH_3 ? Qual destes ácidos você esperaria que fosse mais forte em comparação a 2,6-dimetilpiridina ou 2-*t*-butilpiridina?

Afinidades por próton (Tabela 6.6) mostram a classificação da força da base de Brønsted-Lowry em fase gasosa $\text{Me}_3\text{N} > \text{Me}_2\text{NH} > \text{MeNH}_2 > \text{NH}_3$, como previsto, com base na doação de elétrons pelos grupos metila, resultando em uma maior densidade de elétrons no nitrogênio.⁴⁵ Quando ácidos de Lewis maiores do que H^+ são usados, a ordem muda, conforme mostrado na **Tabela 6.12**. Tanto com BF_3 quanto com BMe_3 , Me_3N é uma base muito mais fraca, com quase o mesmo ΔH° para a formação de aduto que com MeNH_2 . Com o ácido mais volumoso tri(*t*-butil) boro, a ordem é quase revertida em relação à ordem de afinidade por prótons, embora a amônia seja ainda mais fraca que a metilamina. Brown alegou que esses efeitos são de aglomeração dos grupos metila na parte posterior do nitrogênio à medida que o aduto é formado (cadeia B). Pode-se argumentar que uma cadeia F também esteja presente. Quando a trietilamina é usada como a base, ela não forma um aduto trimetilboro, embora a entalpia sofra variação para uma reação tão fracamente exotérmica.^{XVIII} Inicialmente, este parece ser outro exemplo de cadeia B, mas o exame de modelos moleculares mostra que um grupo etila normalmente é torcido para longe da frente da molécula, onde interfere com a formação de aduto. Quando as cadeias alquila estão ligadas em anéis, como na quinuclidina, a formação do aduto é mais favorável, porque as cadeias potencialmente interferentes são presas e não se alteram na formação de aduto.

As afinidades por prótons de quinuclidina e trietilamina são quase idênticas, 983,3 e 981,8 kJ mol^{-1} (Tabela 6.6). Quando misturados com trimetilboro, cujos grupos metila são grandes o suficiente para interferirem com os grupos etila da trietilamina, a reação da quinuclidina é duas vezes mais exotérmica que a trietilamina (−84 *versus* −42 kJ mol^{-1}). Se o efeito da trietilamina for devido à interferência anterior ou posterior da amina é uma questão sutil, porque a interferência anterior é causada indiretamente por outra interferência estérica na parte posterior entre os grupos etila.

TABELA 6.12 Classificação das entalpias de formação para a formação de aduto de aminas e ácidos de Lewis

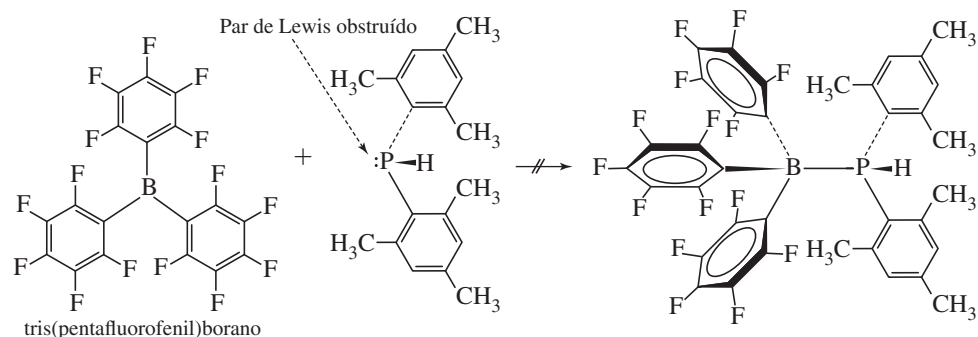
Amina	Afinidade protônica (ordem)	BF_3 (Ordem)	ΔH° para formação de aduto amina- BMe_3 (kJ mol^{-1})	BMe_3 (ordem)	$\text{B}(t\text{-Bu})_3$ (ordem)
NH_3	4	4	−57,53	4	2
CH_3NH_2	3	2	−73,81	2	1
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	2	1	−80,58	1	3
$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	1	3	−73,72	3	4
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$			~−42		
Quinuclidina			−84		
Piridina			−74,9		

ΔH° Dados de Brown H. C. Brown, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 1248.

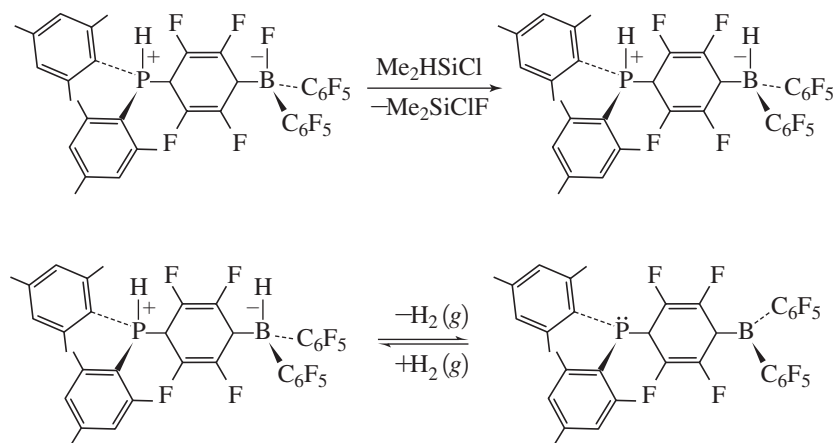
^{XVIII} Lembre-se de que todas essas reações de formação de aduto terão $\Delta S^\circ < 0$, então ΔH° deve ser suficientemente negativo para produzir $\Delta G^\circ < 0$ para a formação de aduto.

6.4.8 Pares de Lewis obstruídos

A presença de volume estérico excessivo quando um ácido de Lewis e uma base de Lewis tentam formar um aduto produz automaticamente estas espécies inertes em relação umas às outras? O comportamento único dos **pares de Lewis obstruídos** estericamente (PLOs), inicialmente descrito por Stephan, é uma área de intensa investigação com aplicações para a ativação de moléculas pequenas^{XIX} e catálise.⁴⁶ O tris(pentafluorofenil)borano, altamente ácido de Lewis e estericamente volumoso⁴⁷ desempenha um papel em muitas reações de PLO. A grande promessa da química PLO foi revelada pelas reações entre tris(pentafluorofenil)borano e as fosfinas terciárias e secundárias, em que a geometria impede a formação de adutos clássicos. Um exemplo seminal de um par de Lewis obstruído é o da fosfina secundária di(2,4,6-trimetilfenil)fosfina que é impedida de formar um aduto clássico com tris(pentafluorofenil)borano. O par de Lewis fosfina é “obstruído”, visto que não pode interagir com boro para formar o aduto.



Notavelmente, o par de Lewis obstruído se engaja no ataque nucleofílico no carbono em posição *para* do borano, produzindo uma espécie **zwitteriônica**^{XX} após a migração do flúor. O flúor pode ser substituído por um átomo de hidrogênio para produzir um zwitterion que libera gás hidrogênio ao aquecimento.⁴⁸ O produto fosfina-borano reage com gás hidrogênio, em temperatura ambiente, para reformar o zwitterion e é a primeira molécula de metal de não transição que pode ativar reversivelmente a ligação H—H e liberar H₂.



Uma exuberante ativação de moléculas pequenas foi conseguida com PLOs, inclusive com H₂,⁴⁹ CO₂,⁵⁰ e N₂O.⁵¹ A química que se originou dos pares de Lewis obstruídos é explorada para desenvolver catalisadores de metais de transição que prometem substituir os catalisadores que contêm metais pesados tóxicos e caros.⁵²

^{XIX} O termo “ativação” neste sentido refere-se a transformar uma pequena molécula inerte em outra quimicamente reativa.

^{XX} Um zwitterion é uma espécie que contém pelo menos uma carga formal positiva e negativa.

6.5 Forças intermoleculares

O modelo de orbital molecular de fronteira para complexos doador-aceptor fornece uma estrutura conveniente para uma discussão da ligação de hidrogênio e das interações receptor-substrato.

6.5.1 Ligações de hidrogênio

As ligações de hidrogênio (introduzidas na Seção 3.4) são relevantes na maioria das disciplinas científicas. A definição de uma ligação de hidrogênio em termos de suas contribuições iônicas e covalentes continua a ser debatida. Sua definição tradicional, uma força que surge entre moléculas que têm um átomo de H ligado a um átomo pequeno, altamente eletronegativo com pares isolados, geralmente N, O ou F, tem sido consideravelmente ampliada. A Divisão de Física e Biofísica Química da IUPAC recomendou uma nova definição⁵³ que inclui os temas tratados a seguir.

Uma ligação de hidrogênio $X-H\cdots B$ é formada a partir de uma atração entre uma unidade $X-H$ (onde a eletronegatividade de X é maior que a de H) e um átomo doador (B). Os componentes $X-H$ e B podem ser incorporados em fragmentos moleculares maiores. A interação entre esses componentes pode ser intermolecular ou intramolecular. As ligações de hidrogênio podem ser descritas com base em contribuições relativas variáveis de três componentes:

- A polaridade de $X-H$ leva a uma contribuição eletrostática.
- A natureza doador-aceptor da interação resulta em um caráter covalente parcial e transferência de carga de B para $X-H$.
- As forças de dispersão também contribuem para as ligações de hidrogênio.

A força $H\cdots B$ aumenta à medida que a eletronegatividade de X dentro da ligação $X-H$ covalente polar aumenta. Por exemplo, na série $N-H$, $O-H$ e $F-H$, a força $H\cdots B$ é maior para a interação com $F-H$.

As recomendações da IUPAC enfatizam que são necessárias evidências experimentais para apoiar a existência de uma ligação de hidrogênio.⁵⁴ Tais evidências podem ser fornecidas por uma variedade de maneiras:

- Um ângulo $X-H\cdots B$ de 180° é indicativo de uma ligação de hidrogênio relativamente forte, com uma curta distância $H\cdots B$. Aumento do desvio da linearidade $X-H\cdots B$ indica ligações de hidrogênio mais fracas, com distâncias $H\cdots B$ mais longas.
- A frequência de estiramento no infravermelho $X-H$ é desviada para o vermelho mediante a formação de $X-H\cdots B$, compatível com o enfraquecimento e alongamento de $X-H$. À medida que a força da ligação $H\cdots B$ aumenta, a força da ligação $X-H$ diminui. A formação de ligações de hidrogênio resulta em novos modos vibracionais com contribuições para $H\cdots B$.
- O deslocamento químico por RMN do próton ligando X e B é uma função sensível da força das ligações de hidrogênio. Normalmente, estes prótons em $X-H\cdots B$ são desblindados em relação a $X-H$. A extensão do desblindamento está correlacionada com a força das ligações de hidrogênio.
- A detecção experimental de ligações de hidrogênio requer que a magnitude do ΔG para a formação de $X-H\cdots B$ seja maior do que a energia térmica do sistema.

O componente eletrostático, a atração de um átomo de hidrogênio ligado a uma região da densidade de elétrons relativamente alta da base (B), é considerado a principal contribuição para a maioria das ligações de hidrogênio. Os orbitais moleculares de fronteira e o modelo doador-aceptor podem ser aplicados para compreender a contribuição covalente.

Ligações de hidrogênio muito fortes no íon simétrico FHF^- foram descritas por meio da teoria dos orbitais moleculares na Seção 5.4.1. As interações chaves responsáveis pela contribuição covalente para as ligações de hidrogênio podem ser geradas pela combinação de orbitais moleculares de HF (ver o diagrama de níveis de energia anterior no Exercício 5.3) com um orbital atômico de F^- , como mostrado na Figura 6.12. Os orbitais não ligantes p_x e p_y nos elementos

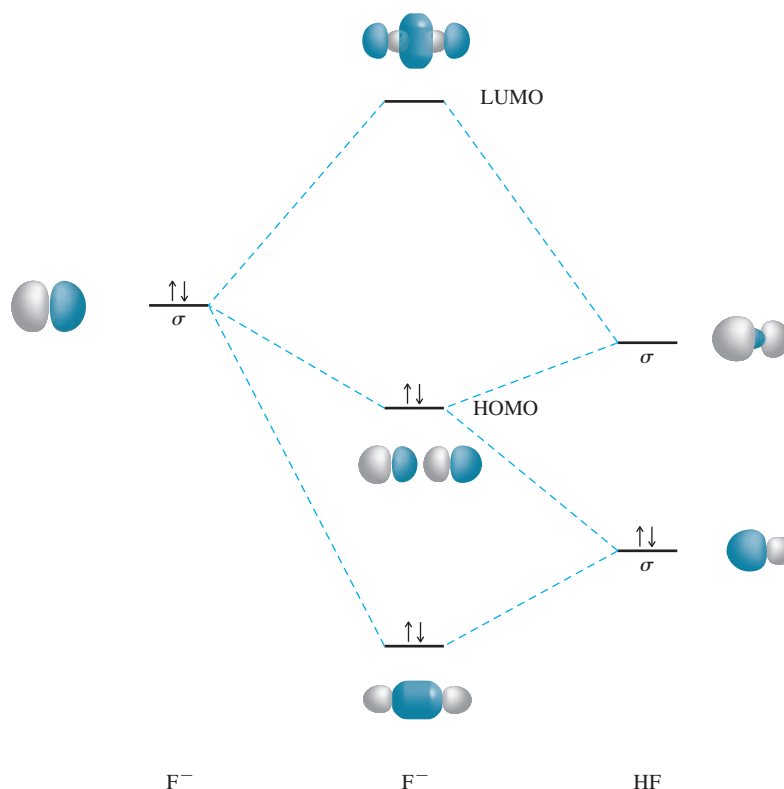


FIGURA 6.12 Interações orbitais responsáveis pela contribuição covalente para a ligação de hidrogênio em FHF^- . A Figura 5.16 mostra o conjunto completo de orbitais moleculares. Os orbitais mostrados aqui são rotulados a_g , b_{1g} e a_g na Figura 5.16.

flúor de F^- e HF podem ser ignorados, porque não há nenhum orbital correspondente no átomo de H. As formas dos outros orbitais são apropriadas para a ligação. A sobreposição dos orbitais $2p_z$ do flúor o σ e σ^* do HF forma três orbitais produtos. Neste caso, estes três orbitais são todos simétricos sobre o núcleo central do H. O orbital mais baixo é distintamente ligante, o orbital (HOMO) médio é essencialmente não ligante e o orbital de maior energia (LUMO) é antiligante com relação às ligações de hidrogênio. Do ponto de vista doador-aceptor, o orbital $2p_z$ do flúor HOMO e o orbital σ^* do HF é LUMO. O aspecto de “transferência de carga” das ligações de hidrogênio formalmente refere-se à criação do HOMO na Figura 6.12, onde a densidade de elétrons originalmente localizada na base (nesse caso, o flúor) ganha acesso para um orbital deslocalizado que inclui ambos os átomos de F em FHF^- .

O arranjo linear das ligações de hidrogênio $\text{X}-\text{H} \cdots \text{B}$ apoia esta contribuição covalente para a ligação uma vez que a sobreposição máxima do orbital doador com o LUMO σ^* de $\text{X}-\text{H}$ requer uma abordagem ao longo do eixo de ligação $\text{X}-\text{H}$.

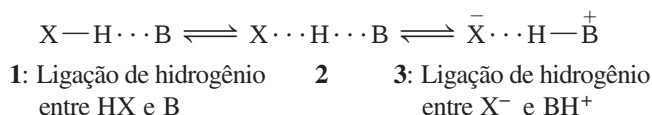
Um critério IUPAC para as ligações de hidrogênio diz respeito à aplicação da espectroscopia de infravermelho para medir a diminuição da frequência de estiramento $\text{X}-\text{H}$ (do enfraquecimento da ligação $\text{X}-\text{H}$) que acompanha a formação de ligação de hidrogênio. De fato, os desvios para o vermelho na frequência de estiramento em $\text{X}-\text{H}$ na formação de $\text{X}-\text{H} \cdots \text{B}$ são utilizados para avaliar os pontos fortes das ligações de hidrogênio. Uma escala baseada na mudança no $\nu(\text{OH})$ do metanol à formação de $\text{CH}_3\text{OH} \cdots \text{B}$ em CCl_4 foi empregado. Foram registrados valores de aproximadamente $800 \Delta\nu(\text{OH})$ variando de $\sim 3 \text{ cm}^{-1}$ com clorofórmio como a base de Lewis para 488 cm^{-1} com tri(*n*-octil)amina *N*-óxido, como a base de Lewis.^{XXI}

^{XXI} Para valores de $\Delta\nu(\text{OH})$ tabulados, consulte C. Laurence e J.-F. Gal, *Lewis Basicity and Affinity Scales Data and Measurement*, John Wiley and Sons, United Kingdom, 2010, pp. 190–206.

Outro critério IUPAC para ligações de hidrogênio indica que o hidrogênio em $X-H \cdots B$ é desblindado (desviado para campo baixo) no espectro RMN de 1H . A espectroscopia RMN de 1H tem emergido como uma sonda extremamente sensível para as ligações de hidrogênio em solução. Os espectros de RMN de $N-H \cdots B$ e $O-H \cdots B$ mostram diferenças nos deslocamentos químicos 1H para o hidrogênio ponte do complexo hidrogênio-ligado em relação ao desvio químico do $X-H$ livre. Estes desvios variam de 8 a 10 ppm para ligações de hidrogênio fracas a até 22 ppm para as muito fortes⁵⁵ e facilitam a atribuição destas ressonâncias. A alta resolução dos espectrômetros RMN de campo alto modernos permite a detecção de desvios pequenos devidos a ligações de hidrogênio muito fracas, e métodos de RMN continuam a ser desenvolvidos para estudar as ligações de hidrogênio.

Prever a força das ligações de hidrogênio unicamente com base nas estruturas das moléculas participantes é um desafio que tem sido chamado de *enigma das ligações de H*.⁵⁶ O ponto crucial desse enigma é que aparentemente as ligações de hidrogênio muito semelhantes muitas vezes apresentam forças muito diferentes. O exemplo clássico é uma comparação das ligações de hidrogênio do $O-H \cdots O$ entre duas moléculas de água e aquela entre um íon hidrônio e uma molécula de água. A última ligação de hidrogênio $[OH_3 \cdots OH_2]^+$ é aproximadamente seis vezes mais forte que as ligações de hidrogênio $OH_2 \cdots OH_2$ (aproximadamente 125 kJ mol^{-1} versus 20 kJ mol^{-1}), muito embora ambas sejam interações fundamentalmente $O-H \cdots O$!⁵⁶

Gilli^{55,56} contribuiu significativamente para o desenvolvimento de uma abordagem da *equalização de pK_a* para predizer a força das ligações de hidrogênio em solução aquosa. Esse conceito prevê a ligação de hidrogênio $X-H \cdots B$ como associada com o equilíbrio da transferência de próton entre X e B. Três estados limitantes contribuem para extensões diferentes em cada ligação de hidrogênio, com o aumento da contribuição a partir do estado limitado $X \cdots H \cdots B$, aumentando sua força.



Vale ressaltar que a abordagem do orbital de fronteira da molécula aplicada a FHF^- resulta em uma ligação de hidrogênio simétrica, com uma contribuição extremamente alta do estado limitado 2 ($[F-H-F]^-$). Isto pode ser visto como uma ligação de hidrogênio covalente de três centros-quatro elétrons. A acidez de Brønsted-Lowry do HX, quando comparada à acidez do ácido conjugado da base de Lewis (no caso, BH^+), avaliada pelo ΔpK_a destes ácidos, prevê a força de ligação de hidrogênio para $X-H \cdots B$:

$$\Delta pK_a(X-H \cdots B) = pK_a(HX) - pK_a(BH^+)$$

Quanto melhor for a correspondência desses valores de pK_a (quanto mais ΔpK_a estiver perto de 0), mais forte será a ligação de hidrogênio prevista em solução aquosa. Gilli desenvolveu faixas de ΔpK_a associadas com as diferentes forças de ligação do hidrogênio e apoiou a abordagem de *equalização do pK_a* por uma extensa análise da fase gasosa e por dados de cristalografias.⁵⁶ Essas faixas permitiram o desenvolvimento de uma *Regra do pK_a Slide* que possibilita a previsão conveniente das forças das ligações de hidrogênio em solução aquosa. As correlações entre ΔpK_a e a força de ligação de hidrogênio, de acordo com esta abordagem, são apresentadas a seguir.⁵⁵

ΔpK_a	Força da ligação H prevista
$-3 \leq 0 \leq 3$	Forte
-11 a -3 , 3 a 11	Médio forte
-15 a -11 , 11 a 21	Média
21 a 31	Médio fraca
> 31	Fraca

EXEMPLO 6.3

A abordagem da *Regra do pK_a Slide* ajuda a explicar o enigma das ligações de H apresentado anteriormente.

Considere a ligação de hidrogênio $\text{O—H}\cdots\text{O}$ entre o íon hidrônio e a água em $[\text{OH}_3\cdots\text{OH}_2]^+$. Nesse caso, o doador da ligação de hidrogênio (H_3O^+) é idêntico ao ácido conjugado do aceptor da ligação de hidrogênio (H_3O^+ é o ácido conjugado de H_2O). O ΔpK_a entre essas espécies é igual a 0; a ligação de hidrogênio é “forte”.

Agora considere a ligação de hidrogênio $\text{O—H}\cdots\text{O}$ entre duas moléculas de água em $\text{OH}_2\cdots\text{OH}_2$. O doador da ligação de hidrogênio é agora H_2O ($pK_a = 15,7$) e o ácido conjugado aceptor da ligação de hidrogênio é H_3O^+ ($pK_a = -1,7$). O ΔpK_a é igual a 17,4, e essa ligação de hidrogênio cai na categoria “média”.

6.5.2 Interações receptor-substrato^{XXII}

Outra interação importante pode ocorrer entre moléculas tendo sistemas pi estendidos, quando seus sistemas pi interagem uns com os outros para manter as moléculas ou porções de moléculas unidas. Tais interações são importantes em grande escala – por exemplo, como um componente do dobramento de proteínas e outros processos bioquímicos – e em uma escala verdadeiramente pequena, como a função dos dispositivos eletrônicos moleculares. Uma área interessante e recente de estudo no campo das interações π – π tem sido o desenvolvimento dos receptores côncavos que podem envolver e fixar-se aos fulerenos como C_{60} que foram descritos como uma estrutura de “bola-e-bocal”. Vários desses receptores, às vezes chamados *pinças moleculares* ou *clips*, foram projetados, envolvendo anéis de porfirina, coranuleno e seus derivados e outros sistemas pi.⁵⁷ A primeira estrutura cristalina de tal complexo receptor-substrato envolvendo C_{60} , apelidado pelos autores de “hidrocarbonetos de dupla concavidade *buckycatcher*” é mostrada na Figura 6.13. Ele foi sintetizado simplesmente misturando-se aproximadamente quantidades equimolares de coranuleno derivado $\text{C}_{60}\text{H}_{24}$ e C_{60} em solução de tolueno.⁵⁸

O produto, chamado de **complexo de inclusão**, tem duas “mãos” côncavas de coranuleno enroladas ao redor do *buckminsterfullereno*. A distância entre os carbonos dos anéis de coranuleno e os carbonos correspondentes em C_{60} é compatível com a distância esperada para as interações π – π entre as subunidades da estrutura (aproximadamente 350 pm), com uma menor distância $\text{C}\cdots\text{C}$ de 312,8 pm. Sem ligação covalente C—C direta, a ligação entre o fulereno e as unidades de coranuleno é atribuída às interações π – π puras. Posteriormente, foi descoberto que o coranuleno em si se envolve na formação de complexos receptor-substratos com C_{60} , embora a pequena distância entre o coranuleno e o fulereno seja ligeiramente maior do que no complexo mostrado na Figura 6.13.⁵⁹ A estrutura eletrônica do complexo $\text{C}_{60}\text{H}_{24}$ foi estudada em conexão com o uso potencial de tais complexos como unidades construtivas em eletrônica molecular.⁶⁰ Complexos receptor-substrato similares envolvendo outras pinças moleculares e C_{60} têm mostrado evidências de transferência de elétrons do receptor para o fulereno pela absorção de luz (outro exemplo de transições de transferência de carga) e pode ser útil na construção de dispositivos fotovoltaicos.⁶¹

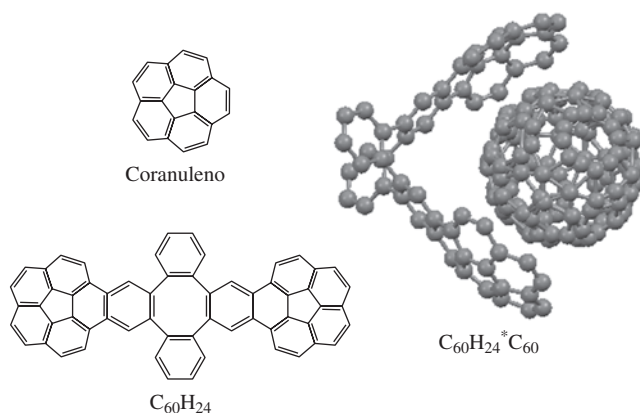


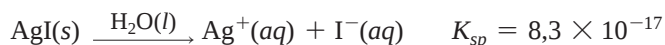
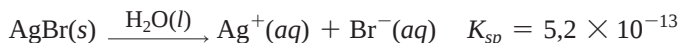
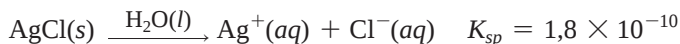
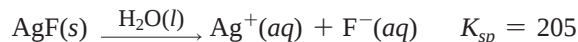
FIGURA 6.13 Complexo receptor-substrato $\text{C}_{60}\text{H}_{24}\cdots\text{C}_{60}$. Desenho da estrutura molecular criada usando dados do CIF.

^{XXII} Também chamadas de interações *receptor-substrato* ou hospedeiro-hóspede.

6.6 Ácidos e bases duros e moles

Considere estas observações experimentais:

1. **Solubilidades relativas dos haletos.** As solubilidades dos haletos de prata em água diminuem, descendo o grupo dos halogênios da tabela periódica:

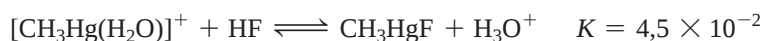


Os haletos de mercúrio(I) têm uma tendência semelhante, com Hg_2F_2 sendo o mais solúvel e Hg_2I_2 o menos solúvel. No entanto, LiF é de longe o menos solúvel dos haletos de lítio; sua K_{sp} é $1,8 \times 10^{-3}$, mas os outros haletos de lítio são altamente solúveis em água. Da mesma forma, MgF_2 e AlF_3 são menos solúveis do que os correspondentes cloretos, brometos e iodetos. Como explicar estas tendências divergentes?

2. **Coordenação de tiocianato com metais.** Como iremos considerar formalmente no Capítulo 9, numerosos íons e outros grupos podem agir como ligantes, formando ligações com íons metálicos. Tiocianato, SCN^- , tem a capacidade de ligar-se por meio de seu enxofre ou nitrogênio. Quando se liga a um íon metálico grande, altamente polarizado como Hg^{2+} , a ligação se dá por meio do enxofre ($[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$); mas, quando ele se liga a metais menores, menos polarizados, como o Zn^{2+} , o faz através do nitrogênio. Como isso pode ser explicado?
3. **Constantes de equilíbrio de reações de troca.** Quando o íon $[\text{CH}_3\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})]^+$ com CH_3 e H_2O fixados como ligantes para Hg^{2+} – reage com outros ligantes potenciais, às vezes a reação é favorável, às vezes não é. Por exemplo, a reação com HCl vai quase até a conclusão:



Mas a reação com HF não chega ao final:



É possível prever as magnitudes relativas das tais constantes de equilíbrio?

Para racionalizar as observações como estas, Pearson apresentou o conceito de **ácidos e bases duros e moles**, designando ácidos e bases polarizáveis como **moles** e ácidos e bases não polarizáveis como **duros**.⁶² Grande parte da distinção entre duros e moles depende da polarizabilidade, o grau até o qual uma molécula ou um íon é distorcido pela interação com outras moléculas ou íons. Elétrons em moléculas polarizáveis podem ser atraídos ou repelidos por cargas de outras moléculas, formando espécies ligeiramente polares que então podem interagir com as outras moléculas. O conceito de ácidos e bases duros e moles é um guia útil para explicar a química ácido-base e outros fenômenos químicos.^{XXIII} Pearson afirmou: “Os ácidos duros preferem ligar-se a bases duras e os ácidos moles preferem ligar-se a bases moles.” As interações entre duas espécies moles ou duas duras são mais fortes do que aquelas entre uma espécie dura e uma mole. Os três exemplos acima podem ser interpretados nesses termos, com reações que tendem a favorecer as combinações dura-dura e mole-mole.

Solubilidades relativas

Nestes exemplos, o cátion metálico é o ácido de Lewis e o haleto é a base de Lewis. Na série de reações de íon-haleto de prata, o íon iodeto é muito mais mole (mais polarizável) do que os

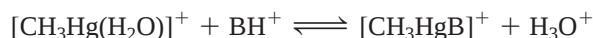
^{XXIII} Para discussões iniciais dos princípios e teorias do conceito de ácidos e bases duros e moles, consulte R. G. Pearson, *J. Chem. Educ.*, **1968**, *45*, 581 e 643.

Coordenação de tiocianato para metais

Agora podemos explicar os dois modos de ligação de SCN^- . O íon Hg^{2+} é muito maior e mais polarizável (mais mole) que o Zn^{2+} menor e mais duro. A extremidade mais mole do íon tiocianato é o enxofre. Consequentemente, o íon mercúrio $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$ é uma combinação de mole-mole, e o íon zinco $[\text{Zn}(\text{NCS})_4]^{2-}$ é uma combinação de duro-duro, compatível com a previsão do conceito de ácidos e bases duros e moles. Outros cátions moles como Pd^{2+} e Pt^{2+} formam complexos de tiocianato ligados pelo enxofre mais mole. Cátions mais duros como Ni^{2+} e Cu^{2+} formam tiocianatos ligados a N. Íons de metais de transição intermediários podem em alguns casos ligar-se a ambas as extremidades do tiocianato. Por exemplo, tanto $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{SCN})]^{2+}$ quanto $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NCS})]^{2+}$ são conhecidos por formarem isômeros de ligação (Capítulo 9).

Constantes de equilíbrio de reações de troca

Considere os dados da **Tabela 6.13** para reações de cátions metilmercúrio(II) em meio aquoso



Elas podem ser consideradas *reações de troca* já que envolvem uma troca de água e base B no mercúrio. Também podem ser considerados exemplos de competição entre H_2O e B pela coordenação ao mercúrio – e também entre H_2O e B para ligação com H^+ . Nas reações de 1 a 4, a tendência é clara: como o haleto torna-se maior e mais polarizado ($\text{F}^- \rightarrow \text{I}^-$), a tendência para a união ao mercúrio(II) ficar mais forte – uma interação mole-mole entre mercúrio(II) e o íon haleto cada vez mais mole. Entre os outros exemplos, os átomos de enxofre relativamente mole nas reações de 6 e 7 também podem ser vistos como levando a uma interação mole-mole com Hg^{2+} e uma grande constante de equilíbrio. Nas reações 1 e 5, por outro lado, os átomos F e O mais duros de HF e H_2O são menos capazes de competir pela ligação ao mercúrio(II) mole e as constantes de equilíbrio são pequenas.

6.6.1 Teoria dos ácidos e bases duros e moles

Pearson⁶⁴ designou os íons metálicos classe (a) de Ahrlund, Chatt e Davies como *ácidos duros* e os íons classe (b) como *ácidos moles*. As bases também são classificadas como duras ou moles com base na polarizabilidade: a gama de íons haleto vai desde F^- , uma base muito dura, até o menos duro Cl^- e Br^- ao I^- , uma base mole. As reações são mais favoráveis para as interações duro-duro e mole-mole do que para uma mistura de reagentes duros e moles. Os ácidos e bases duros são relativamente pequenos, compactos e não polarizáveis; as bases e ácidos moles são maiores e mais polarizáveis. Os ácidos duros incluem cátions com uma grande carga positiva (3+ ou mais) ou aqueles cujos elétrons *d* estão relativamente indisponíveis para ligação π (por exemplo, íons alcalinos terrosos, Al^{3+}). Os cátions ácidos duros que não se encaixam nessa descrição incluem Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} e Co^{3+} . Os ácidos moles são aqueles cujos elétrons ou orbitais *d* estão prontamente disponíveis para ligação π (cátions neutros e 1+, cátions 2+ mais pesados).

TABELA 6.13 Constantes de equilíbrio para as reações de troca de complexos de mercúrio⁶⁵

Reação	K (298 K)
1. $[\text{CH}_3\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})]^+ + \text{HF} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{HgF} + \text{H}_3\text{O}^+$	$4,5 \times 10^{-2}$
2. $[\text{CH}_3\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})]^+ + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{HgCl} + \text{H}_3\text{O}^+$	$1,8 \times 10^{12}$
3. $[\text{CH}_3\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})]^+ + \text{HBr} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{HgBr} + \text{H}_3\text{O}^+$	$4,2 \times 10^{15}$
4. $[\text{CH}_3\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})]^+ + \text{HI} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{HgI} + \text{H}_3\text{O}^+$	1×10^{18}
5. $[\text{CH}_3\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})]^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{HgOH} + \text{H}_3\text{O}^+$	5×10^{-7}
6. $[\text{CH}_3\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})]^+ + \text{SH}^- \rightleftharpoons [\text{CH}_3\text{HgS}]^- + \text{H}_3\text{O}^+$	1×10^7
7. $[\text{CH}_3\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})]^+ + \text{HSCN} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{HgSCN} + \text{H}_3\text{O}^+$	5×10^6

Além disso, quanto maior e mais massivo for o átomo, provavelmente será mais mole, porque o grande número de elétrons internos blindam os externos e torna o átomo mais polarizável. Essa descrição se encaixa bem nos íons classe (b), porque são principalmente íons 1+ e 2+ com orbitais *d* preenchidos ou quase totalmente preenchidos, e a maioria pertence à segunda e terceira linhas dos elementos de transição, com 45 ou mais elétrons. As Tabelas 6.14 e 6.15 enumeram as bases e ácidos em termos de sua dureza ou maciez.

As tendências em bases são mais fáceis de se observar: flúor é duro e o iodeto é mole. Novamente, mais elétrons e tamanhos maiores levam a um comportamento mais mole. S^{2-} é mais mole do que o O^{2-} porque tem mais elétrons espalhados por um volume maior, tornando S^{2-} mais polarizável. Dentro de um grupo, tais comparações são fáceis; a medida que a estrutura eletrônica e o tamanho variam, as comparações tornam-se mais difíceis, mas ainda são possíveis. Assim, S^{2-} é mais mole do que Cl^{-} , que tem a mesma estrutura eletrônica, porque S^{2-} tem uma carga nuclear menor e é maior. Os ácidos moles tendem a reagir com as bases moles e os ácidos duros com as bases duras, então as reações produzem combinações duro-duro e mole-mole. Medidas quantitativas de parâmetros duro-mole serão descritas na Seção 6.6.2.

TABELA 6.14 Bases duras e moles

Bases duras	Bases de fronteira	Bases moles
		H^{-}
F^{-}, Cl^{-}	Br^{-}	I^{-}
H_2O, OH^{-}, O^{2-}		H_2S, SH^{-}, S^{2-}
$ROH, RO^{-}, R_2O, CH_3COO^{-}$		RSH, RS^{-}, R_2S
NO_3^{-}, ClO_4^{-}	NO_2^{-}, N_3^{-}	SCN^{-}, CN^{-}, RNC, CO
$CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}$	SO_3^{2-}	$S_2O_3^{2-}$
NH_3, RNH_2, N_2H_4	$C_6H_5NH_2, C_5H_5N, N_2$	$PR_3, P(OR)_3, AsR_3, C_2H_4, C_6H_6$

Classificações de R. G. Pearson, *J. Chem. Educ.*, 1968, 45, 581.

TABELA 6.15 Ácidos duros e moles

Ácidos duros	Ácidos de fronteira	Ácidos moles
$H^{+}, Li^{+}, Na^{+}, K^{+}$		
$Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}$		
$BF_3, BCl_3, B(OR)_3$	$B(CH_3)_3$	$BH_3, Ti^{+}, Ti(CH_3)_3$
$Al^{3+}, Al(CH_3)_3, AlCl_3, AlH_3$		
$Cr^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{3+}, Co^{3+}$	$Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Rh^{3+}, Ir^{3+}, Ru^{3+}, Os^{2+}$	$Cu^{+}, Ag^{+}, Au^{+}, Cd^{2+}, Hg_2^{2+}, Hg^{2+}, CH_3Hg^{+}, [CO(CN)_5]^{2-}, Pd^{2+}, Pt^{2+}, Pt^{4+}, Br_2, I_2$
Íons com estados de oxidação formais de 4 ou mais		Metais com estado de oxidação zero
HX (moléculas de ligação de hidrogênio)		aceptores- π : por exemplo, trinitrobenzeno, quininas, tetracianoetileno

Classificações de Pearson R.G.J. *Chem. Educ.* 1968, 45, 581.

EXEMPLO 6.4

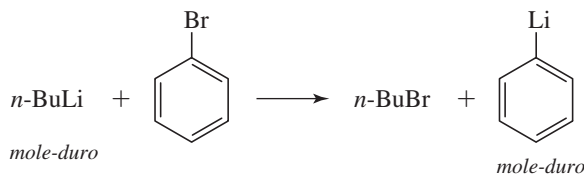
Quem tem maior probabilidade de formar sais insolúveis com íons 3+ de metais de transição: OH^{-} ou S^{2-} ? Quem tem maior probabilidade de formar sais insolúveis com íons 2+ de metais de transição?

Como OH^{-} é duro e S^{2-} é mole, OH é mais provável de formar sais insolúveis com íons 3+ de metais de transição (duros) e S^{2-} tem maior probabilidade de formar sais insolúveis com íons 2+ de metais de transição (de fronteira ou moles).

EXERCÍCIO 6.5 Alguns dos produtos das seguintes reações são insolúveis, e alguns formam adutos solúveis. Considere apenas as características do conceito de ácidos e bases duros e moles em suas respostas.

- Cu^{2+} reagirá mais favoravelmente com OH^- ou NH_3 ? Com O^{2-} ou S^{2-} ?
- Fe^{3+} reagirá mais favoravelmente com OH^- ou NH_3 ? Com O^{2-} ou S^{2-} ?
- Ag^+ reagirá mais favoravelmente com NH_3 ou PH_3 ?
- Fe , Fe^{2+} ou Fe^{3+} reage mais favoravelmente com CO ?

Um ácido ou uma base pode ser descrita como duro ou mole e ao mesmo tempo como forte ou fraco. Ambas as características devem ser consideradas para refletir sobre a reatividade. Por exemplo, se a reatividade de duas bases com dureza semelhante estiver sendo comparada, considerar qual base é mais forte (a partir de uma perspectiva de Brønsted-Lowry) pode ser útil para avaliar qual lado de equilíbrio será favorecido. Por exemplo, considere esta reação orgânica clássica para a síntese de fenil-lítio.



Nucleófilos à base de carbono são geralmente considerados como bases moles, e Li^+ é um ácido duro. Avaliando somente esta perspectiva, seria difícil perceber que esta reação favorece fortemente os produtos, uma vez que a dureza das bases carbânions fenil e *n*-butila é semelhante. A basicidade de Brønsted-Lowry significativamente maior do carbânion de *n*-butila (pK_a do *n*-butano é ~ 50) em relação ao carbânion fenila (pK_a do benzeno é ~ 43) desempenha um papel vital ao avaliar a formação de fenil-lítio.

Uma perspectiva simplista considera as interações duro-duro como principalmente eletrostáticas (com uma alta contribuição iônica), com o LUMO do ácido muito acima do HOMO da base e mudança relativamente pequena nas energias orbitais na formação do aduto.⁶⁶ Uma interação mole-mole envolve energias HOMO e LUMO que são muito mais próximas e provoca uma grande mudança nas energias orbitais durante a formação de aduto. Diagramas de tais interações, conforme mostrado na Figura 6.15, precisam ser usados com cautela. A pequena queda na energia no caso duro-duro apenas sugere uma pequena contribuição covalente para a ligação. Interações duro-duro apresentam uma contribuição iônica relativamente grande que não está representada efetivamente na Figura 6.15. Dessa forma, a pequena quantidade de estabilização sugerida para as combinações duro-duro frequentemente subestima a força de ligação. Em muitas das reações descritas pelo conceito de ácidos e bases duros e moles, as interações duro-duro formam ligações mais fortes do que as interações mole-mole.

6.6.2 Medidas quantitativas de ácidos e bases duros e moles

Existem duas medidas quantitativas principais para o conceito de ácidos e bases duros e moles. Uma, desenvolvida por Pearson,⁶⁷ usa a terminologia duro-mole e define a **dureza absoluta** (η) como metade da diferença entre a energia de ionização e a afinidade eletrônica (ambas em eV):

$$\eta = \frac{I - A}{2}$$

Essa definição de dureza está relacionada à definição de Mulliken de eletronegatividade, chamada *eletronegatividade absoluta* por Pearson:

$$\chi = \frac{I + A}{2}$$

Essa abordagem descreve um ácido ou base duro como uma espécie que tem uma grande diferença entre a sua energia de ionização e a afinidade eletrônica. Considera-se que a energia

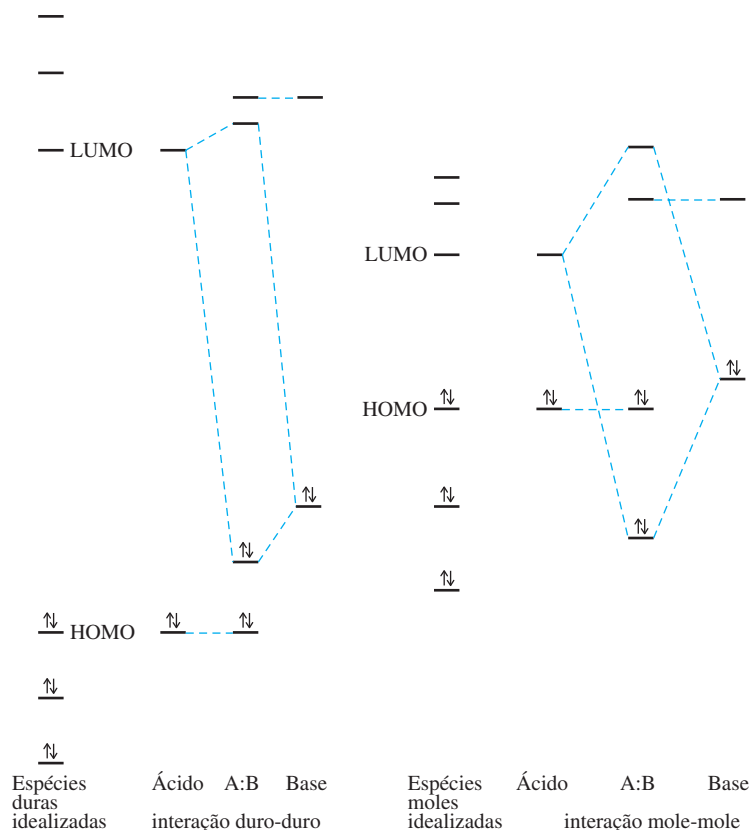


FIGURA 6.15 Diagramas HOMO-LUMO para interações duro-duro e mole-mole.

de ionização determina a energia do HOMO, e presume-se que a afinidade eletrônica reflita o LUMO para uma determinada molécula:

$$E_{HOMO} = -I \quad E_{LUMO} = -A$$

A maciez é definida como o inverso da dureza, $\sigma = \frac{1}{\eta}$. Como não há nenhuma afinidade eletrônica por ânions, os valores para os átomos e moléculas neutras correspondentes são usados como equivalentes aproximados.

Os halogênios oferecem bons exemplos do uso destes argumentos. Para os halogênios, a tendência na dureza (η) corre paralela à variação nas energias do HOMO, porque as energias do LUMO são praticamente iguais, como mostrado na [Figura 6.16](#). O flúor é o halogênio mais eletronegativo. Também é o menor e menos polarizável halogênio e, portanto, o mais duro. Em termos de orbitais, os LUMOs das moléculas do halogênio têm energias muito semelhantes e os HOMOs aumentam sua energia de F_2 para I_2 . A eletronegatividade absoluta diminui na ordem $F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$ conforme as energias HOMO aumentam. A dureza também diminui na mesma ordem em que a diferença entre HOMO e LUMO diminui. Dados para diversas outras espécies são apresentados na [Tabela 6.16](#) e no Apêndice B-5.

EXERCÍCIO 6.6

Confirme os valores de eletronegatividade absoluta e dureza absoluta para as seguintes espécies, usando os dados de Tabela 6.16 e do Apêndice B-5:

- Al^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+}
- OH^- , Cl^- , NO_2^-
- H_2O , NH_3 , PH_3

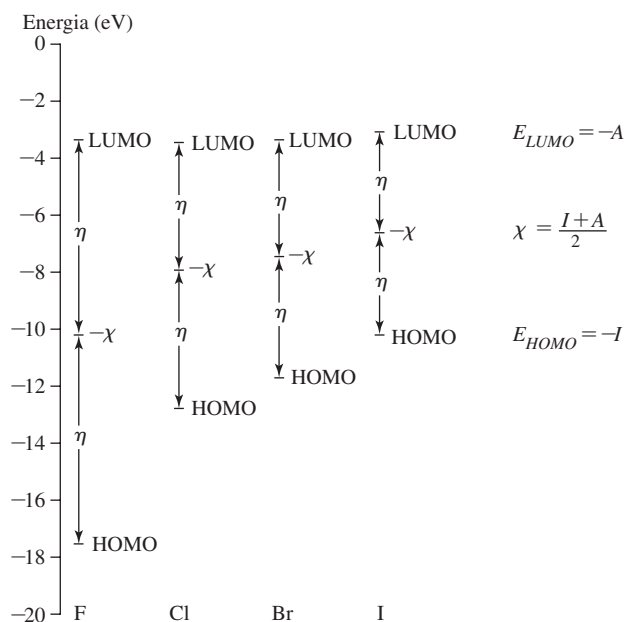


FIGURA 6.16 Níveis de energia para halogênios. Relações entre eletronegatividade absoluta (χ), dureza absoluta (η) e energias do HOMO e LUMO para os halogênios.

TABELA 6.16 Parâmetros de dureza (eV)

Íon	I	A	χ	η
Al^{3+}	119,99	28,45	74,22	45,77
Li^+	75,64	5,39	40,52	35,12
Na^+	47,29	5,14	26,21	21,08
K^+	31,63	4,34	17,99	13,64
Au^+	20,5	9,23	14,90	5,6
BF_3	15,81	-3,5	6,2	9,7
H_2O	12,6	-6,4	3,1	9,5
NH_3	10,7	-5,6	2,6	8,2
PF_3	12,3	-1,0	5,7	6,7
PH_3	10,0	-1,9	4,1	6,0
F^-	17,42	3,40	10,41	7,01
Cl^-	13,01	3,62	8,31	4,70
Br^-	11,84	3,36	7,60	4,24
I^-	10,45	3,06	6,76	3,70

NOTA: Os valores de ânion são aproximados, assim como os parâmetros para os radicais neutros ou átomos correspondentes. Dados de Pearson RG. *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 734.

Drago e Wayland⁶⁸ propuseram um sistema quantitativo de parâmetros ácido-base para contabilizar a reatividade, incluindo explicitamente fatores eletrostáticos e covalentes. Essa abordagem usa a equação $-\Delta H = E_A E_B + C_A C_B$, onde ΔH é a entalpia da reação $A + B \rightarrow AB$ em fase gasosa ou em um solvente inerte, e C e E são parâmetros calculados a partir de dados experimentais. E é uma medida da capacidade para interações eletrostáticas (iônicas), e C é uma medida da tendência de formar ligações covalentes. Os subscritos referem-se aos valores atribuídos ao ácido e base, com I_2 sendo o ácido de referência e N,N -dimetilacetamida e dietilsulfeto como as bases de referência. Esses valores (em kcal mol^{-1}) são

	C_A	E_A	C_B	E_B
I_2	1,00	1,00		
<i>N,N</i> -dimetilacetamida				1,32
Dietil sulfeto			7,40	

Os valores de E_A e C_A para ácidos selecionados e E_B e C_B para bases selecionadas são dados na **Tabela 6.17** e no Apêndice B-6. Combinando-se os valores desses parâmetros para pares ácido-base teremos a entalpia de reação (kcal mol^{-1} ; multiplicando por 4,184 J cal^{-1} converte-se para joules).

TABELA 6.17 Valores de C_A , E_A , C_B e E_B (kcal mol^{-1})

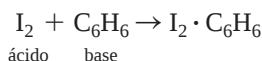
Ácido	C_A	E_A
Trimetilboro, $B(\text{CH}_3)_3$	1,70	6,14
Trifluoreto de boro (gás), BF_3	1,62	9,88
Trimetilalumínio, $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$	1,43	16,9
Iodo, I_2	1,00*	1,00*
Trimetilgálio, $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$	0,881	13,3
Monocloreto de iodo, ICl	0,830	5,10
Dióxido de enxofre, SO_2	0,808	0,920
Fenol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	0,442	4,33
tert-butil álcool, $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	0,300	2,04
Pirrol, $\text{C}_4\text{H}_4\text{NH}$	0,295	2,54
Clorofórmio, CHCl_3	0,159	3,02
Base	C_B	E_B
Quinuclidina, $\text{HC}(\text{C}_2\text{H}_4)_3\text{N}$	13,2	0,704
Trimetilamina, $(\text{CH}_3)_3\text{N}$	11,54	0,080
Trietilamina, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	11,09	0,991
Dimetilamina, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	8,73	1,09
Dietilsulfeto, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$	7,40*	0,399
Piridina, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	6,40	1,17
Metilamina, CH_3NH_2	5,88	1,30
Amônia, (NH_3)	3,46	1,36
Dietil éter, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	3,25	0,963
<i>N,N</i> -dimetilacetamida, $(\text{CH}_3)_2\text{NCOCH}_3$	2,58	1,32*
Benzeno, C_6H_6	0,681	0,525

*Valores de referência.

Dados de R. S. Drago, *J. Chem. Educ.*, **1974**, 51, 300.

A maioria dos ácidos tem valores mais baixos de C_A e valores superiores E_A do que I_2 . Como I_2 não tem dipolo permanente, tem pouca atração eletrostática por bases e um baixo E_A . Por outro lado, sua alta polarizabilidade torna I_2 razoavelmente bem equipado para interações covalentes, indicadas por C_A relativamente grande. Como 1,00 foi escolhido como o valor de referência para ambos os parâmetros para I_2 , a maioria dos valores de C_A fica abaixo de 1, e a maioria dos valores de E_A acima de 1.

O exemplo de iodo e benzeno mostra como esses parâmetros podem ser usados:



$$-\Delta H = E_A E_B + C_A C_B \quad \text{ou} \quad \Delta H = -(E_A E_B + C_A C_B)$$

$$\Delta H = -([1,00 \times 0,681] + [1,00 \times 0,525]) = -1,206 \text{ kcal mol}^{-1}, \text{ ou } -5,046 \text{ kJ mol}^{-1}$$

O ΔH experimental é $-1,3 \text{ kcal mol}^{-1}$, ou $-5,5 \text{ kJ mol}^{-1}$, 9% maior do que o valor previsto.⁶⁹ Em muitos casos, a concordância entre as entalpias calculadas e as entalpias experimentais fica na faixa de 5%. A concordância entre os valores calculados e experimentais tende a melhorar com a força da ligação do aduto; a ligação em $\text{I}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ é bastante fraca.

EXEMPLO 6.5

Calcular a entalpia de formação do aduto prevista pela equação E e C de Drago para as reações de I_2 com éter dietílico e sulfeto dietila.

	E_A	E_B	C_A	C_B	$\Delta H(\text{kcal mol}^{-1})$	ΔH experimental
Éter dietílico	—	—	$-(1,00 \times 0,963) + [1,00 \times 3,25]$		$= -4,21$	$-4,2$
Sulfeto dietila	—	—	$-(1,00 \times 0,339) + [1,00 \times 7,40]$		$= -7,74$	$-7,8$

A concordância é muito boa, com o produto $C_A \times C_B$ sendo o maior fator dominante. O enxofre mais mole reage mais fortemente com o I_2 mole.

EXERCÍCIO 6.7 Calcule a entalpia de formação de aduto prevista pela equação E e C de Drago para as seguintes combinações e explique as tendências em termos de contribuições eletrostáticas e covalentes:

- BF_3 reagindo com amônia, metilamina, dimetilamina e trimetilamina
- Piridina reagindo com trimetilboro, trimetil alumínio e trimetil gálio

O sistema de Drago enfatiza os dois fatores eletrônicos primários envolvidos na força ácido-base (a capacidade de uma espécie envolver-se em interações eletrostáticas e covalentes) em sua entalpia em dois termos da equação de reação. Pearson enfatiza mais o fator covalente. Pearson⁷⁰ propôs a equação $\log K = S_A S_B + \sigma_A \sigma_B$, com a força inerente S sendo modificada por um fator de maciez σ . Maiores valores de força e maciez conduzem a maiores constantes de equilíbrio. Embora Pearson não tenha ligado nenhum número a esta equação, ele mostra a necessidade de considerar mais do que apenas a dureza ou a maciez nas reações ácido-base. Dureza absoluta baseia-se em energias orbitais, retornamos a um único parâmetro, e considera apenas as reações em fase gasosa. Quando os parâmetros E e C estão disponíveis para as reações em questão, podem ser feitas comparações quantitativas sobre as forças de ligação dos adutos. A abordagem qualitativa do conceito de ácidos e bases duros e moles, embora às vezes seja de aplicação desafiadora, por causa da necessidade de fazer julgamentos, fornece um guia para prever as reações. Os termos duro e mole são adotados no vocabulário químico.

A solvatação contribui para a força motriz de muitas reações, mas nem Drago nem os modelos quantitativos de Pearson levam esse fator em conta. É muito difícil desenvolver modelos de reatividade que sejam amplamente aplicáveis. No entanto, os químicos continuam a examinar estas questões importantes que balizam as contribuições fundamentais para a formação de ligações.

Referências

1. R. P. Bell, *The Proton in Chemistry*, 2nd ed., Cornell University Press, Ithaca, NY, 1973, p. 9.
2. H. Lux, *Z. Electrochem.*, **1939**, 45, 303; H. Flood and T. Förland, *Acta Chem. Scand.*, **1947**, 1, 592, 718.
3. M. Usanovich, *Zh. Obshch. Khim.*, **1939**, 9, 182; H. Gehlen, *Z. Phys. Chem.*, **1954**, 203, 125; H. L. Finston and A. C. Rychman, *A New View of Current Acid-Base Theories*, John Wiley & Sons, New York, 1982, pp. 140–146.
4. C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.*, **1933**, 1120; *Chem. Rev.*, **1934**, 15, 225; *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, NY, 1953, Chapter V; W. B. Jensen, *The Lewis Acid-Base Concepts*, Wiley Interscience, New York, 1980, pp. 58–59.
5. R. Robinson, *Outline of an Electrochemical (Electronic) Theory of the Course of Organic Reactions*, Institute of Chemistry, London, 1932, pp. 12–15.
6. J. N. Brønsted, *Rec. Trav. Chem.*, **1923**, 42, 718; G. N. Lewis, *Valence and the Structure of Atoms and Molecules*, Chemical Catalog, New York, 1923, pp. 141–142; *J. Franklin Inst.*, **1938**, 226, 293.
7. T. M. Lowry, *Chem. Ind. (London)*, **1923**, 42, 43.

8. G. A. Olah, A. Germain, H. C. Lin, D. Forsyth, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 2928.
9. G. A. Olah, D. A. Klumpp, *Superelectrophiles and Their Chemistry*, Wiley: New York, **2008**.
10. R. R. Naredla, C. Zheng, S. O. Nilsson Lill, D. A. Klumpp, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 13169.
11. L. P. Hammett, A. J. Deyrup, *J. Am. Chem. Soc.*, **1932**, 54, 2721.
12. S. Mukhopadhyay, M. Zerella, A. T. Bell, R. Vijay Srinivas, G. A. Smith, *Chem. Commun.* **2004**, 472.
13. S. Mukhopadhyay, A. T. Bell, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, 42, 2990.
14. R. Minkwitz, A. Kornath, W. Sawodny, J. Hahn, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 3622 e demais referências.
15. R. Minkwitz, A. Kornath, W. Sawodny, V. Typke, J. A. Boatz, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 1073.
16. K. O. Christe, C. J. Schack, R. D. Wilson, *Inorg. Chem.*, **1975**, 14, 2224; K. O. Christe, P. Charpin, E. Soulie, R. Bougon, J. Fawcett, D. R. Russell, *Inorg. Chem.*, **1984**, 23, 3756; D. Zhang, S. J. Rettig, J. Trotter, F. Aubke, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 6113; R. Minkwitz, S. Schneider, A. Kornath, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 4662.
17. K. Lutar, B. Zemva, H. Bormann, *Eur. J. Solid-State Inorg. Chem.*, **1996**, 33, 957; Z. Mazej, P. Benkic, K. Lutar, B. Zema, *J. Fluorine Chem.*, **2002**, 130, 399.
18. Z. Mazej, E. Goreshnik, *J. Fluorine Chem.*, **2009**, 130, 399.
19. G. Tavcar, Z. Mazej, *Inorg. Chim. Acta.*, **2011**, 377, 69.
20. E. M. Arnett, E. J. Mitchell, T. S. S. R. Murty, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, 3874.
21. C. Laurence e J.-F. Gal, *Lewis Basicity and Affinity Scales Data and Measurement*, John Wiley and Sons, United Kingdom, 2010.
22. R. S. Drago, *Physical Methods in Chemistry*, W. B. Saunders, Philadelphia, 1977, pp. 552–565.
23. J. -F. Gal, P. -C. Maria, E. D. Raczynska, *J. Mass Spectrom.* **2001**, 36, 699 e demais referências.
24. E. P. L. Hunter, S. G. Lias., Evaluated gas phase basicities and proton affinities of molecules: An Update. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1998**, 27, 413; E. P. L. Hunter, S. G. Lias., Proton Affinity and Basicity Data, in NIST Chemistry Web Book, Standard Reference Database, **2005**, No. 69 (eds W. G. Mallard e P. J. Linstrom), National Institutes of Standards and Technology, Gaithersburg, MD (Disponível em: <<http://webbook.nist.gov/chemistry>>. Acesso em: maio 2012).
25. H. A. Staab, T. Saupe, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, 27, 865.; Alder, R. W. *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1251.
26. J. G. Verkade, P. B. Kisanga, *Tetrahedron*, **2003**, 59, 7819.
27. M. Decouzon, J.-F. Gal, P.-C. Maria, E. D. Raczynska, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1993**, 7, 599; E. D. Raczynska, P.-C. Maria, J.-F. Gal, M. Decouzon, *J. Phys. Org. Chem.*, **1994**, 7, 725. A definição de uma superbase como mais básica do que 1,8-bis(dimetilamino) naftaleno foi proposta na referência 23.
28. Z. Tian, A. Fattachi, L. Lis, S. R. Kass, *Croatica Chemica Acta.*, **2009**, 82, 41.
29. S. M. Bachrach, C. C. Wilbanks, *J. Org. Chem.*, **2010**, 75, 2651.
30. N. Uchida, A. Taketoshi, J. Kuwabara, T. Yamamoto, Y. Inoue, Y. Watanabe, T. Kanbara, *Org. Lett.*, **2010**, 12, 5242.
31. J. Galeta, M. Potáček, *J. Org. Chem.*, **2012**, 77, 1010.
32. H. L. Finston, A. C. Rychman, *A New View of Current Acid-Base Theories*, John Wiley & Sons, New York, 1982, pp. 59–60.
33. G. N. Lewis, *Valence and the Structure of Atoms and Molecules*, Chemical Catalog, New York, 1923, pp. 141–142; *J. Franklin Inst.*, **1938**, 226, 293.
34. W. B. Jensen, *The Lewis Acid-Base Concepts*, Wiley Interscience, New York, 1980, pp. 112–155.
35. V. Gold, *Pure Appl. Chem.*, **1983**, 55, 1281.
36. W. A. Herrebout, B. J. van der Veken, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 10446.
37. X. Zhao, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 12448.
38. (a) P. Metrangolo, H. Neukirch, T. Pilati, G. Resnati, *Acc. Chem. Res.*, **2005**, 38, 386; (b) P. Metrangolo, G. Resnati, *Chem. Eur. J.*, **2001**, 7, 2511.
39. A.-C. C. Carlsson, J. Gräfenstein, A. Budnjo, J. L. Laurila, J. Bergquist, A. Karim, R. Kleinmaier, U. Brath, M. Erdélyi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 5706.
40. A. C. Legon, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, 38, 2687.
41. C. Laurence e J.-F. Gal, *Lewis Basicity and Affinity Scales Data and Measurement*, John Wiley and Sons, United Kingdom, 2010, pp. 241–282.
42. D. J. Grant, D. A. Dixon, D. Camaioni, R. G. Potter, K. O. Christe, *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 8811.
43. J. A. Plumley, J. D. Evanseck, *J. Phys. Chem. A*, **2009**, 113, 5985.
44. H. C. Brown, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 1248.
45. M. S. B. Munson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, 87, 2332; J. I. Brauman and L. K. Blair, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90, 6561; J. I. Brauman, J. M. Riveros, and L. K. Blair, *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, 93, 3914.
46. D. Stephan, *Dalton Trans.*, **2009**, 3129.
47. G. Erker, *Dalton Trans.*, **2005**, 1883.
48. G. C. Welch, R. S. S. Juan, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Science*, **2006**, 314, 1124.
49. D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2010**, 49, 46.
50. C. M. Moemming, E. Otten, G. Kehr, R. Froehlich, S. Grimme, D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2009**, 48, 6643.
51. E. Otten, R. C. Neu, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 8396.
52. T. Mahdi, Z. M. Heiden, S. Grimes, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 4088; C. B. Caputo; D. W. Stephan, *Organometallics*, **2012**, 31, 27.
53. E. Arunan, G. R. Desiraju, R. A. Klein, J. Sadlej, S. Scheiner, I. Alkorta, D. C. Cleary, R. H. Crabtree, J. J. Dannenberg, P. Hobza, H. G. Kjaergaard, A. C. Legon, B. Mennucci, D. J. Nesbit, *Pure Appl. Chem.*, **2011**, 83, 1619.
54. E. Arunan, G. R. Desiraju, R. A. Klein, J. Sadlej, S. Scheiner, I. Alkorta, D. C. Clary, R. H. Crabtree, J. J. Dannenberg, P. Hobza, H. G. Kjaergaard, A. C. Legon, B. Mennucci, D. J. Nesbit, *Pure Appl. Chem.*, **2011**, 83, 1637.
55. G. Gilli, P. Gilli, *The Nature of the Hydrogen Bond*, Oxford University Press, New York, 2009, p. 16.
56. P. Gilli, L. Pretto, V. Bertolasi, G. Gilli, *Acc. Chem. Res.*, **2009**, 42, 33.
57. S. S. Gayathri, M. Wielopolski, E. M. Pérez, G. Fernández, L. Sánchez, R. Viruela, E. Ortí, D. M. Guldi e N. Martín, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2009**, 48, 815; P. A. Denis, *Chem. Phys. Lett.*, **2011**, 516, 82.
58. A. Sygula, F. R. Fronczek, R. Sygula, P. W. Rabideau, M. M. Olmstead, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 3842.
59. L. N. Dawe, T. A. AlHujran, H.-A. Tran, J. I. Mercer, E. A. Jackson, L. T. Scott, P. E. Georgiou, *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 5563.
60. A. A. Voityuk, M. Duran, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112, 1672.
61. A. Molina-Ontoria, G. Fernández, M. Wielopolski, C. Atienza, L. Sánchez, A. Gouloumis, T. Clark, N. Martín, D. M. Guldi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 12218.
62. R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 3533.
63. S. Ahrland, J. Chatt e N. R. Davies, *Quart. Rev. Chem. Soc.*, **1958**, 12, 265.
64. R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 3533; *Chem. Br.*, **1967**, 3, 103; R. G. Pearson, ed., *Hard and Soft Acids and Bases*, Dowden,

- Hutchinson & Ross, Stroudsburg, PA, 1973. Os termos *duro e mole* são atribuídos a D. H. Busch no primeiro artigo desta nota de rodapé.
65. G. Schwarzenbach, M. Schellenberg, *Helv. Chim. Acta*, **1965**, 48, 28.
66. Jensen, pp. 262–265; C. K. Jørgensen, *Struct. Bonding (Berlin)*, **1966**, 1, 234.
67. R. G. Pearson, *Inorg. Chem.*, **1988**, 27, 734.

68. R. S. Drago, B. B. Wayland, *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, 87, 3571; R. S. Drago, G. C. Vogel, T. E. Needham, *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, 93, 6014; R. S. Drago, *Struct. Bonding (Berlin)*, **1973**, 15, 73; R. S. Drago, L. B. Parr, C. S. Chamberlain, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 99, 3203.
69. R. M. Keefer, L. J. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.*, **1955**, 77, 2164.
70. R. G. Pearson, *J. Chem. Educ.*, **1968**, 45, 581.

Referências gerais

W. B. Jensen, *The Lewis Acid–Base Concepts: An Overview*, Wiley Interscience, New York, 1980, e H. L. Finston e Allen C. Rychman, *A New View of Current Acid–Base Theories*, John Wiley & Sons, New York, 1982 fornecem boas visões gerais da história das teorias de ácido-base e discussão crítica das diferentes teorias. R. G. Pearson's *Hard and Soft Acids and Bases*, Dowden, Hutchinson, & Ross, Stroudsburg, PA, 1973) é uma revisão por um dos principais proponentes do conceito de ácidos e bases duros e moles. Para outros pontos de vista, as referências fornecidas neste capítulo devem ser

consultadas. Em particular, C. Laurence e J.-F. Gal, *Lewis Basicity and Affinity Scales Data and Measurement*, John Wiley & Sons, New York, 2010, é uma referência importante com relação aos dados tabulados e a discussão da metodologia. G. Gilli and P. Gilli, *The Nature of the Hydrogen Bond*, Oxford University Press, New York, 2009, fornece uma discussão aprofundada desse tópico. Para uma excelente revisão de superbases: *Superbases for Organic Synthesis: Guanidines, Amidines, and Phosphazenes and Related Organocatalysts*, Ishikawa, T., eds., Wiley, New York, 2009.

Problemas

Problemas adicionais sobre ácido-base encontram-se no final do Capítulo 8.

- 6.1 Para cada uma das seguintes reações, identifique o ácido e a base. Também indique qual definição de ácido-base se aplica (Lewis, Brønsted-Lowry). Em alguns casos, pode se aplicar mais de uma definição.
- $\text{AlBr}_3 + \text{Br}^- \rightarrow \text{AlBr}_4^-$
 - $\text{HClO}_4 + \text{CH}_3\text{CN} \rightarrow \text{CH}_3\text{CNH}^+ + \text{ClO}_4^-$
 - $\text{Ni}^{2+} + 6 \text{NH}_3 \rightarrow [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$
 - $\text{NH}_3 + \text{ClF} \rightarrow \text{H}_3\text{N} \cdots \text{ClF}$
 - $2 \text{ClO}_3^- + \text{SO}_2 \rightarrow 2 \text{ClO}_2 + \text{SO}_4^{2-}$
 - $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH} + 2 \text{HF} \rightarrow [\text{C}_3\text{H}_7\text{C}(\text{OH})_2]^+ + \text{HF}_2^-$
- 6.2 Para cada uma das seguintes reações, identifique o ácido e a base. Também indique qual definição de ácido-base se aplica (Lewis, Brønsted-Lowry). Em alguns casos, pode se aplicar mais de uma definição.
- $\text{XeO}_3 + \text{OH}^- \rightarrow [\text{HXeO}_4]^-$
 - $\text{Pt} + \text{XeF}_4 \rightarrow \text{PtF}_4 + \text{Xe}$
 - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{SeO}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+ + \text{HSeO}_4^-$
 - $[\text{CH}_3\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})]^+ + \text{SH}^- \rightleftharpoons [\text{CH}_3\text{HgS}]^- + \text{H}_3\text{O}^+$
 - $(\text{benzil})_3\text{N} + \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow (\text{benzil})_3\text{NH}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$
 - $\text{SO}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{OSO} \cdots \text{HCl}$
- 6.3 Fermento em pó é uma mistura de sulfato de alumínio e hidrogenocarbonato de sódio, que gera um gás e faz bolhas na massa de biscoito. Explique quais são as reações envolvidas.
- 6.4 A condutividade do BrF_3 é aumentada pela adição de KF. Explique este aumento, utilizando equações químicas adequadas.
- 6.5 A seguinte reação pode ser conduzida como uma titulação em BrF_3 líquido:
- $$2 \text{Cs}[\text{I}]^- + [\text{I}]^+ [\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^- \rightarrow 3 \text{BrF}_5 + 2 \text{CsSbF}_6$$
- Os íons entre parênteses contêm bromo e flúor. Preencha as fórmulas mais prováveis desses íons.
 - Quais são os grupos de pontos do cátion e e do ânion identificados na parte a?
 - O cátion na parte (a) está servindo como um ácido ou uma base?

- 6.6 H_2SO_4 anidro e H_3PO_4 anidro têm alta condutividade elétrica. Por quê?
- 6.7 As basicidades em fase gasosa para as bases nitrogenadas citadas na Tabela 6.6 são uniformemente menos positivas do que as afinidades de prótons correspondentes. Explique.
- 6.8 As afinidades de próton da acetona, dietilcetona e benzofenona são 812,0; 836,0 e 882,3 kJ mol^{-1} , respectivamente. Justifique a ordenação desses valores. (Dados de C. Laurence e J.-F. Gal, *Lewis Basicity and Affinity Scales Data and Measurement*, John Wiley and Sons, United Kingdom, 2010, p. 5.)
- 6.9 A basicidade em fase gasosa de trifetilamina (876,4 kJ mol^{-1}) é menor do que da trifetilfosfina (940,4 kJ mol^{-1}). Você espera que fatores estéricos ou eletrônicos contribuam mais para essa diferença? Explique sua resposta. (Dados de C. Laurence e J.-F. Gal, *Lewis Basicity and Affinity Scales Data and Measurement*, John Wiley and Sons, United Kingdom, 2010, p. 5.)
- 6.10 A correlação dos dados de basicidade em fase gasosa e em solução aquosa é instrutiva. Construa um gráfico de basicidade em fase gasosa vs. pK_a dos ácidos conjugados em água (como nas Figuras 6.2 e 6.3) para as seguintes bases de Brønsted-Lowry, usando os dados de C. Laurence e J.-F. Gal, *Lewis Basicity and Affinity Scales Data and Measurement*, John Wiley and Sons, United Kingdom, 2010, p. 5., e nomeie cada ponto claramente com a identidade da base.

	pK_a do ácido conjugado	Basicidade em fase gasosa (kJ mol^{-1})
Metanol	–2,05	724,5
Etanol	–1,94	746,0
Água	–1,74	660,0
Dimetil éter	–2,48	764,5
Dietil éter	–2,39	801,0

- Qualitativamente, como se correlacionam esses dados de fase gasosa e em solução? Explique sua resposta.
- Justifique as posições dos éteres em seu gráfico em relação aos álcoois e à água.

(Ver N. Burford, A. D. Phillips, R. W. Schurko, R. E. Wasyl-
ishen, J. F. Richardson, *Chem. Commun.*, **1997**, 2363.)

6.19 Dos complexos doador-aceptor $(\text{CH}_3)_3\text{N}-\text{SO}_3$ e $\text{H}_3\text{N}-\text{SO}_3$ em fase gasosa,

- Qual tem a maior ligação N—S?
- Qual tem o maior ângulo N—S—O? Explique sua resposta resumidamente. (Ver D. L. Fiacco, A. Toro, K. R. Leopold, *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 37.)

6.20 Difluoreto de xenônio, XeF_2 , pode atuar como uma base de Lewis para cátions metálicos tais como Ag^+ e Cd^{2+} .

- Nestes casos, você espera que XeF_2 exerça sua basicidade por meio dos pares isolados de Xe ou de F?
- $[\text{Ag}(\text{XeF}_2)_2]\text{AsF}_6$ e $[\text{Cd}(\text{XeF}_2)_2](\text{BF}_4)_2$ foram sintetizados. Em qual deles, AsF_6^- ou BF_4^- , você deve mostrar claramente que os elementos flúor atuam como bases de Lewis mais fortes? Explique resumidamente. (Ver G. Tavcar, B. Zemva, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 1525.)

6.21 O íon NO^- pode reagir com H^+ para formar uma ligação química. Qual a estrutura é mais provável, HON ou HNO ? Explique sua resposta.

6.22 Os espectros de absorção de soluções contendo Br_2 são dependentes do solvente. Quando o bromo elementar é dissolvido em solventes apolares como o hexano, é observada uma banda de absorção única no espectro visível perto de 500 nm. Quando Br_2 é dissolvido em metanol, no entanto, esta banda de absorção desloca-se e é formada uma nova banda.

- Justifique o aparecimento da nova banda.
- A banda de 500 nm provavelmente irá desviar para um comprimento de onda mais longo ou mais curto em metanol? Por quê? Nas suas respostas, você deve mostrar claramente como interação determinados orbitais de Br_2 e o metanol.

6.23 AlF_3 é insolúvel em HF líquido, mas dissolve-se se NaF estiver presente. Quando BF_3 é adicionado à solução, AlF_3 precipita. Explique por que isso ocorre.

6.24 Porque a maioria dos metais usados na antiguidade era de classe (b) (moles, na terminologia do conceito de ácidos e bases duros e moles)?

6.25 A fonte mais comum de mercúrio é o cinábrio (HgS), enquanto o Zn e o Cd no mesmo grupo ocorrem como sulfeto, carbonato, silicato e óxido. Por quê?

6.26 A diferença entre o ponto de fusão e o ponto de ebulição (em °C) é dada abaixo para cada um dos haletos de grupo IIB.

	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
Zn ²⁺	630	405	355	285
Cd ²⁺	640	390	300	405
Hg ²⁺	5	25	80	100

O que você pode deduzir?

- Use os parâmetros E e C de Drago para calcular o ΔH para as reações de piridina e BF_3 e de piridina e $\text{B}(\text{CH}_3)_3$. Compare seus resultados com os valores experimentais relatados de $-71,1$ e -64 kJ mol^{-1} para piridina- $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ e -105 kJ mol^{-1} para piridina- BF_3 .
- Explique as diferenças encontradas na parte a em termos de estruturas de BF_3 e $\text{B}(\text{CH}_3)_3$.
- Explique as diferenças em termos da teoria de ácidos e bases duros e moles.

6.28 Repita os cálculos do problema anterior usando NH_3 como base e coloque as quatro reações em ordem das magnitudes de seus valores de ΔH .

6.29 Compare os resultados dos Problemas 6.20 e 6.21 com os parâmetros de dureza absoluta do Apêndice B-5 para BF_3 , NH_3 e piridina ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$). Qual o valor de η você preveria para $\text{B}(\text{CH}_3)_3$? Compare NH_3 e $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ como um guia.

6.30 CsI é muito menos solúvel em água do que CsF ; e LiF é muito menos solúvel do que LiI . Por quê?

6.31 Explique os seguintes dados em termos do conceito de ácidos e bases duros e moles:

	ΔH (kcal)
$\text{CH}_3\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_4$	12
$\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_4$	-13

6.32 Prever a ordem de solubilidade em água de cada uma das seguintes séries e explicar os fatores envolvidos.

- MgSO_4 CaSO_4 SrSO_4 BaSO_4
- PbCl_2 PbBr_2 PbI_2 PbS

6.33 Em alguns casos CO pode agir como uma ponte ligando átomos do grupo principal e metais de transição. Quando se forma uma ponte entre Al e W no composto com a fórmula $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Al}[\text{ponte CO}]\text{W}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5)$, a ordem dos átomos na ponte é Al—CO—W ou Al—OC—W? Explique sua resposta resumidamente.

6.34 Escolha e explique:

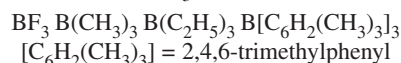
- O ácido de Brønsted mais forte: SnH_4 SbH_3 TeH_2
- A base de Brønsted mais forte: NH_3 PH_3 SbH_3
- A base mais forte para H^+ (em fase gasosa):
 NH_3 CH_3NH_2 $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ $(\text{CH}_3)_3\text{N}$
- A base mais forte para BMe_3 : piridina 2-metilpiridina 4-metilpiridina

6.35 B_2O_3 é ácido, Al_2O_3 é anfótero, e Sc_2O_3 é básico. Por quê?

6.36 Preveja as reações dos seguintes compostos de hidrogênio com a água e explique o seu raciocínio.

- CaH_2
- HBr
- H_2S
- CH_4

6.37 Organize os seguintes ácidos em ordem de sua força ácida quando reagindo com NH_3 .



6.38 Escolha o ácido ou a base mais forte nos pares a seguir e explique sua opção.

- CH_3NH_2 ou NH_3 em reação com H^+
- Piridina ou 2-metilpiridina em reação com trimetilboro
- Trifenilboro ou trimetilboro em reação com amônia

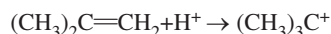
6.39 Organize os seguintes ácidos, em ordem da força ácida em solução aquosa:

- HMnO_4 H_3AsO_4 H_2SO_3 H_2SO_4
- HClO HClO_4 HClO_2 HClO_3

6.40 Os solventes podem alterar o comportamento ácido-base de solutos. Compare as propriedades ácido-base de dimetilamina em água, ácido acético e 2-butanona.

6.41 HF tem $H_0 = -11,0$. A adição de SbF_5 4% reduz H_0 para $-21,0$. Explique por que SbF_5 deve ter um efeito tão forte e por que

a solução resultante é tão fortemente ácida que pode protonar os alcenos.



6.42 As razões por trás da acidez relativa de Lewis dos haletos de boro BF_3 , BCl_3 e BBr_3 em relação ao NH_3 são controversas. Embora possa se esperar que BF_3 seja o ácido de Lewis mais forte com base na eletronegatividade, a ordem de acidez de Lewis é $\text{BBr}_3 > \text{BCl}_3 > \text{BF}_3$. Consulte as referências listadas abaixo para abordar as seguintes questões. (Veja também J. A. Plumley, J. D. Evanseck, *J. Phys. Chem. A*, **2009**, 113, 5985.)

- Como a abordagem PLO explica uma ordem de acidez de Lewis de $\text{BBr}_3 > \text{BCl}_3 > \text{BF}_3$? (Ver B. D. Rowsell, R. J. Gillespie, G. L. Heard, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 4659.)
- Que explicação foi oferecida com base nos cálculos apresentados em F. Bessac, G. Frenking, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 7990?

Os problemas a seguir requerem o uso de software de modelagem molecular.

6.43 a. Calcule e mostre os orbitais moleculares de NO^- . Mostre como a reação de NO^- e H^+ pode ser descrita como uma interação HOMO–LUMO.

b. Calcule e apresente os orbitais moleculares de HNO e HON . Com base em seus cálculos e sua resposta à parte a, que estrutura é favorecida?

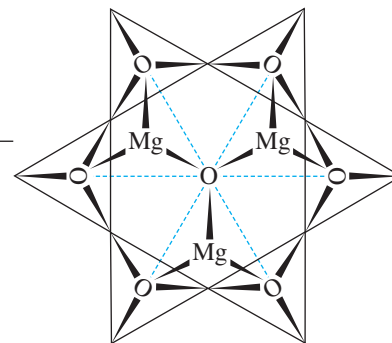
6.44 Calcule e mostre os orbitais de fronteira de Br_2 , metanol e Br_2 -aduto de metanol para mostrar como os orbitais dos reagentes interagem.

- Calcule e mostre os orbitais moleculares de BF_3 , NH_3 e do aduto ácido-base de Lewis $\text{F}_3\text{B}-\text{NH}_3$.
- Examine os orbitais ligantes e orbitais antiligantes envolvidos na ligação B–N em $\text{F}_3\text{B}-\text{NH}_3$. O orbital ligante é polarizado em direção a B ou a N? E o orbital antiligante? Explique resumidamente.

6.46 A Seção 6.4.5 inclui um diagrama de uma ligação de halogênio entre Br_2 e acetileno.

- Utilize esboços para mostrar como um orbital π de acetileno interage com o LUMO de Br_2 para formar o aduto.
- Calcule e apresente os orbitais moleculares do aduto acetileno- Br_2 . Descreva as interações que você observa entre os orbitais π do acetileno e os orbitais de Br_2 .

Estado sólido cristalino



A química do estado sólido usa os mesmos princípios gerais para a ligação que os empregados para moléculas. As propriedades físicas e químicas de um cristal macroscópico podem ser interpretadas imaginando o cristal como consistindo de orbitais moleculares, estendendo-se ao longo dele. Esse modelo de ligação requer uma perspectiva alternativa sobre orbitais moleculares diferente daquela do Capítulo 5, mas que é útil para explicar as propriedades únicas de materiais volumosos em comparação com as moléculas pequenas. Existem duas classificações principais de sólidos: cristais e materiais amorfs. O foco deste capítulo é nos sólidos cristalinos compostos por átomos ou íons.

Vamos primeiro descrever as estruturas comuns dos cristais e, então, considerar sua ligação de acordo com a abordagem de orbital molecular. Por fim, descreveremos algumas das propriedades termodinâmicas e eletrônicas destes materiais e seus usos.

7.1 Fórmulas e estruturas

Os sólidos cristalinos têm átomos, íons ou moléculas embaladas em disposições geométricas regulares, com a unidade mais simples de repetição estrutural chamada de **célula unitária**. Algumas das geometrias cristalinas comuns são descritas nesta seção. Além disso, vamos considerar o papel dos tamanhos relativos dos componentes na determinação das estruturas. A utilização de um kit modelo, como o disponível no ICE,¹ facilita o estudo dessas estruturas.

7.1.1 Estruturas simples

As estruturas cristalinas dos metais são relativamente simples. As estruturas de alguns minerais podem ser complexas, mas os minerais geralmente têm estruturas mais simples que podem ser reconhecidas dentro daquela mais complexa. A célula unitária é um componente estrutural que, quando repetido em todas as direções, resulta em um cristal macroscópico. As estruturas das quatorze estruturas cristalinas possíveis (redes de Bravais) são mostradas na **Figura 7.1**. Várias células unitárias diferentes são possíveis para algumas estruturas; a utilizada pode ser escolhida por conveniência, dependendo da aplicação específica. Os átomos (ou íons) nos cantos, arestas ou faces da célula unitária são compartilhados com outras células unitárias, como segue:

Os átomos nos vértices das células unitárias retangulares são compartilhados igualmente por oito células unitárias e contribuem com $\frac{1}{8}$ para cada uma ($\frac{1}{8}$ do átomo é contabilizado como parte de cada célula). O total de uma célula unitária única é $8 \times \frac{1}{8} = 1$ átomo para todos os vértices.

Os átomos nos vértices das células unitárias não retangulares também contribuem com um átomo total para a célula unitária; pequenas frações em um vértice são encaixadas em frações maiores em outro.

¹ Institute for Chemical Education, Department of Chemistry, Universidade de Wisconsin–Madison, 1101 University Ave., Madison, WI 53706. Fontes para outros kits modelo estão em A. B. Ellis, M. J. Geselbracht, B. J. Johnson, G. C. Lisensky e W. R. Robinson, *Teaching General Chemistry: A Materials Science Companion*, American Chemical Society, Washington, DC, 1993.

Os átomos nas bordas das células unitárias são compartilhados por quatro células unitárias – dois em uma camada, dois na camada adjacente – e contribuem com $\frac{1}{4}$ para cada uma.

Os átomos nas faces das células unitárias são compartilhados entre duas células unitárias e contribuem com $\frac{1}{2}$ para cada uma.

A Figura 7.1 demonstra que as células unitárias não precisam ter dimensões ou ângulos iguais. Por exemplo, cristais triclinicos são definidos por três ângulos diferentes e podem ter três distâncias diferentes para as dimensões das células unitárias.

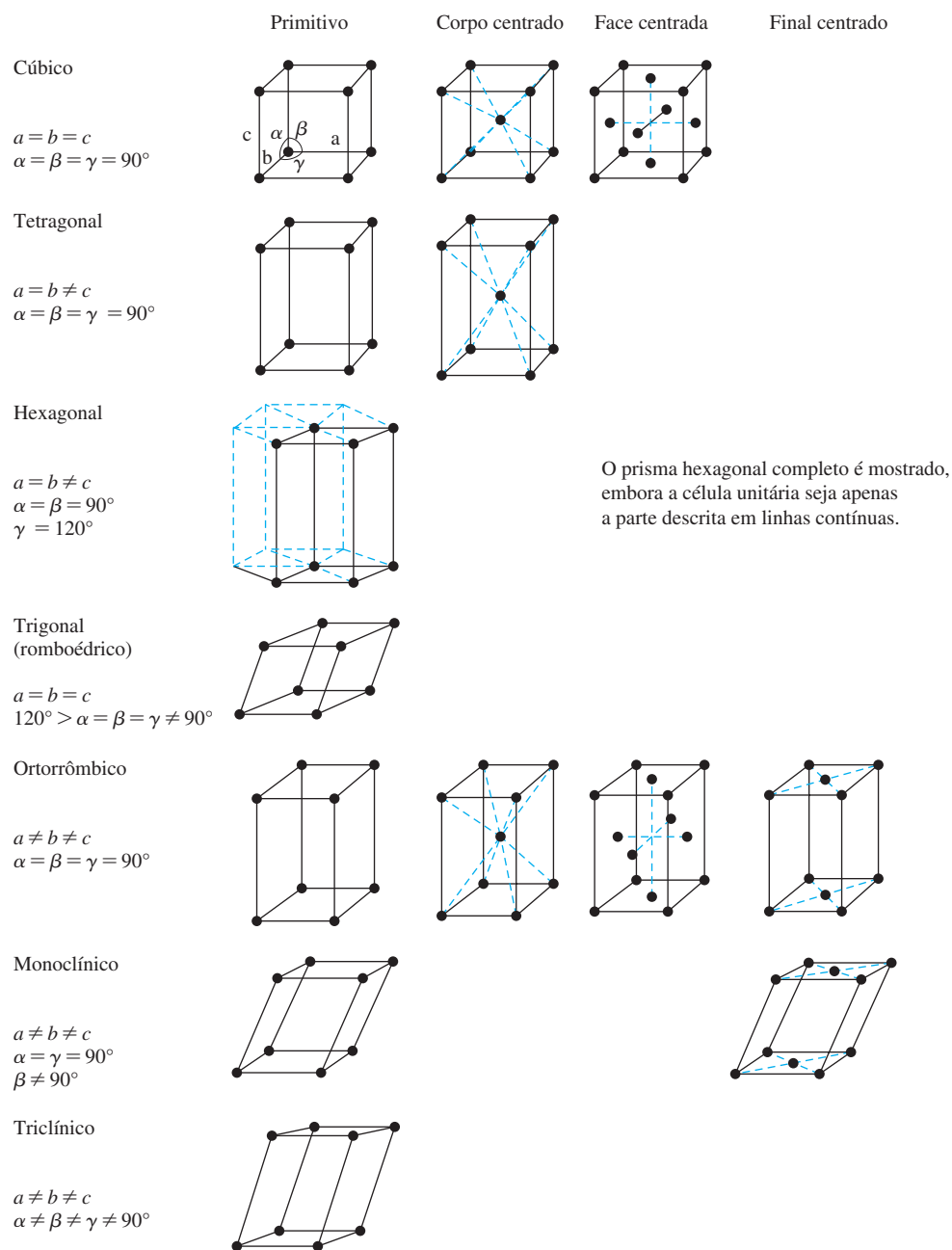
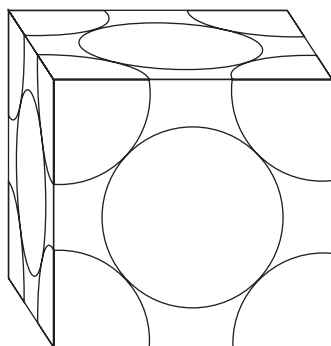


FIGURA 7.1 As Sete Classes de Cristais e Quatorze Redes de Bravais. Os pontos indicados não são necessariamente átomos individuais, mas estão incluídos para mostrar a simetria necessária.

EXEMPLO 7.1

A imagem a seguir mostra um diagrama de preenchimento de espaço de um corte de uma célula unitária cúbica de face centrada que mostra apenas a parte de cada átomo que está dentro dos limites da célula unitária. Cada um dos átomos dos vértices é compartilhado por oito células unitárias, então $\frac{1}{8}$ do átomo encontra-se na célula unitária mostrada. Os átomos de face centrada são compartilhados entre duas células unitárias, então $\frac{1}{2}$ do átomo encontra-se na célula unidade mostrada. Os oito vértices da célula unitária então totalizam $8 \times \frac{1}{8} = 1$ átomo e as seis faces totalizam $6 \times \frac{1}{2} = 3$ átomos; um total de quatro átomos está na célula unitária.



EXERCÍCIO 7.1 Calcule o número de átomos em cada célula unitária (Figura 7.1) de:

- uma estrutura cúbica de corpo centrado
- uma estrutura hexagonal

As posições dos átomos são descritas frequentemente em **pontos de rede**, expressos em frações das dimensões da célula unitária. Por exemplo, o cubo de corpo centrado tem átomos na origem [o vértice em que $x = 0$, $y = 0$, $z = 0$, ou $(0, 0, 0)$] e no centro do cubo [$x = \frac{1}{2}$, $y = \frac{1}{2}$, $z = \frac{1}{2}$, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$]. Os outros átomos podem ser gerados por esses dois átomos, movendo-se em cada direção em incrementos do comprimento de uma célula.

Cúbico

A classe mais básica de cristais é o cubo simples, chamado de estrutura **cúbica primitiva**, com átomos nos oito cantos. Pode ser descrita, especificando-se o comprimento de um lado, o ângulo de 90° e o ponto de rede única $(0, 0, 0)$. Como cada um dos átomos é compartilhado entre oito cubos, quatro em uma camada e quatro na camada acima ou abaixo, o número total de átomos na célula unitária é $8 \times \frac{1}{8} = 1$, o número de pontos de rede necessários para definir o cubo primitivo. Seis átomos circundam cada átomo de ponto de rede idêntico; o **número de coordenação** (NC) de cada átomo é 6. Essa estrutura não é eficientemente empacotada, pois as esferas ocupam apenas 52,4% do volume total. No centro do cubo há um espaço vago que tem oito vizinhos mais próximos. Se um átomo estiver presente neste vazio, seu número de coordenação será 8. O cálculo mostra que uma esfera com um raio $0,73r$, onde r é o raio das esferas do vértice, se encaixaria no centro deste cubo se as esferas do vértice estivessem em contato umas com as outras.

Cúbico de corpo centrado

Se outra esfera for adicionada no centro da estrutura cúbica simples, **cúbico de corpo centrado** (ccc) é o resultado. Se a esfera adicionada tiver o mesmo raio que as outras, o tamanho da célula unitária se expande (em relação ao cúbico primitivo), porque o raio do átomo central é maior do que $0,73r$ para que a distância diagonal através do cubo seja $4r$, onde r é o raio das esferas. Os átomos dos vértices não estão mais em contato com os demais. A nova célula unitária tem $2,31r$ em cada lado e contém dois átomos, porque o átomo de corpo centrado está completamente dentro da célula unitária. Esta célula tem dois pontos de rede, na origem $(0, 0, 0)$ e no centro da célula $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.

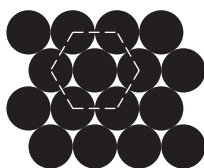
EXERCÍCIO 7.2

Mostre que o lado da célula unitária de um cristal cúbico de corpo centrado é 2,31 vezes o raio dos átomos no cristal.

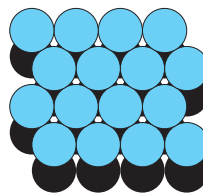
Estruturas de empacotamento compacto

Quando bolinhas de gude ou esferas de rolamentos são colocadas em uma caixa plana, tendem a formar uma camada de empacotamento compacto, em que cada esfera é rodeada por outras seis no mesmo plano. Este arranjo fornece o empacotamento mais eficiente possível para uma única camada. Quando três ou mais camadas de empacotamento compacto são colocadas em cima uma da outra, sistematicamente, duas estruturas são possíveis. Quando a terceira camada é colocada com todos os átomos diretamente acima da primeira camada, o resultado é uma estrutura ABA chamada **empacotamento compacto hexagonal (ech)**. Quando a terceira camada é deslocada, então cada átomo fica acima de um espaço na primeira camada, a estrutura resultante ABC é chamada **empacotamento compacto cúbico (ecc)** ou **cúbica de face centrada (cfc)**. Em estruturas tanto **ech** quanto **ecc/cfc**, o número de coordenação para cada átomo é 12, seis em sua própria camada, três na camada acima e três na camada abaixo. Elas são mostradas na **Figura 7.2**. Em ambas estas estruturas, existem duas cavidades tetraédricas por átomo (número de coordenação 4, formados por três átomos em uma camada e outro na camada acima ou abaixo) e uma cavidade octaédrica por átomo (três átomos em cada camada, um número de coordenação total de 6).

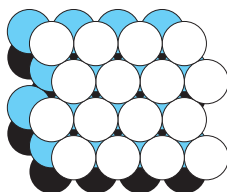
O empacotamento compacto hexagonal é relativamente fácil de ver, com prismas hexagonais partilhando faces verticais no cristal maior (**Figura 7.3**). A célula unitária mínima é menor do que o prisma hexagonal (**Figura 7.1**); tendo qualquer quatro átomos que se tocam em uma camada e estendendo as linhas até a terceira camada teremos uma célula unitária com um paralelogramo como base. Como mostrado na **Figura 7.3**, esta célula contém metade de um átomo na primeira camada (quatro átomos em média $\frac{1}{8}$ cada um), quatro átomos semelhantes na terceira camada e



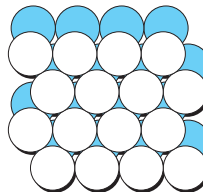
Uma camada de empacotamento compacto única, A, com o empacotamento hexagonal delineado.



Duas camadas de empacotamento compacto, A e B. Cavidades octaédricas podem ser vistas, estendendo-se através de ambas as camadas, circundadas por três átomos em cada camada. Cavidades tetraédricas situam-se sob cada átomo da segunda camada e sobre cada átomo da camada inferior. Cada uma é composta por três átomos de uma camada e um do outro.



Camadas de empacotamento compacto cúbico, em um padrão ABC. Cavidades octaédricas são compensadas, então nenhum orifício estende-se através de todas as três camadas.



Camadas de empacotamento compacto hexagonal. A terceira camada fica exatamente sobre a primeira camada neste padrão ABA. Cavidades octaédricas são alinhadas exatamente uma sobre a outra; um conjunto entre as duas primeiras camadas A e B, o outro entre a segunda e a terceira camadas, B e A.



Camada 1 (A)



Camada 2 (B)



Camada 3 (A ou C)

FIGURA 7.2 Estruturas de empacotamento compacto.

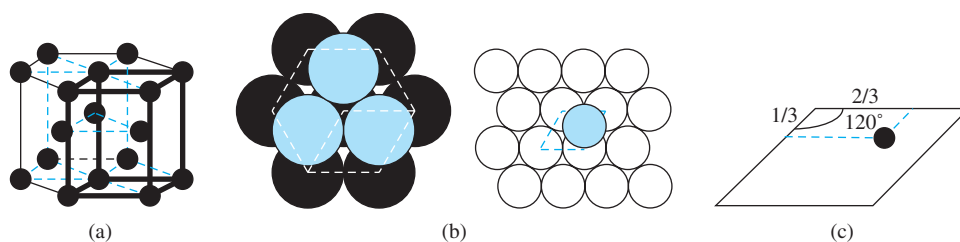


FIGURA 7.3 Empacotamento compacto hexagonal. (a) O prisma hexagonal com a célula unitária delimitada em negrito. (b) Duas camadas de uma célula unitária ech. O paralelogramo é a base da célula unitária. A terceira camada é idêntica à primeira. (c) A localização do átomo na segunda camada.

um átomo na segunda camada – cujo centro está dentro da célula unitária – para um total de dois átomos na célula unitária. A célula unitária tem dimensões de $2r$, $2r$ e $2,83r$, um ângulo de 120° entre os dois primeiros eixos no plano basal e 90° entre cada um desses eixos e o eixo vertical, que é o terceiro. Os átomos são os pontos de rede $(0, 0, 0)$ e $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2})$.

O cubo em empacotamento compacto cúbico é mais difícil de visualizar quando cada uma das camadas tem um empacotamento compacto. O cubo de célula unitária situa-se sobre um vértice, com quatro camadas com empacotamento compacto necessárias para completar o cubo. A primeira camada tem apenas uma esfera, e a segunda tem seis em um triângulo, conforme mostrado na **Figura 7.4(a)**. A terceira camada tem outro triângulo de seis componentes, com os vértices girados 60° em relação à segunda camada, e a quarta camada novamente tem uma esfera. A forma cúbica da célula é mais fácil de se visualizar se as faces são colocadas nas direções horizontais e verticais convencionais, como na **Figura 7.4(b)**.

A célula unitária da estrutura de empacotamento compacto cúbico é um cubo de face centrada, com esferas nos vértices e no meio de cada uma das seis faces. Os pontos de rede situam-se em $(0, 0, 0)$, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$, $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ e $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, para um total de quatro átomos na célula unitária, $\frac{1}{8} \times 8$ nos cantos e $\frac{1}{2} \times 6$ nas faces. Em ambas as estruturas com empacotamento compacto, as esferas ocupam 74% do volume total.

Cristais iônicos também podem ser descritos em termos dos interstícios, ou cavidades, nas estruturas. A **Figura 7.5** mostra a localização das cavidades octaédricas e tetraédricas em estruturas com empacotamento compacto. Sempre que um átomo é colocado em uma nova camada por cima de uma camada de empacotamento compacto, ele cria uma cavidade tetraédrica, circundado por três átomos na primeira camada e um na segunda ($NC = 4$). Quando átomos adicionais são adicionados à segunda camada, eles também criam cavidades octaédricas, circundados por um átomo em uma camada e três na outra. Além disso, existem cavidades octaédricas ($NC = 6$) circundados por três átomos em cada camada. Globalmente, as estruturas de empacotamento compacto têm duas cavidades tetraédricas e uma octaédrica por átomo. Essas cavidades podem ser preenchidas por íons menores. Por exemplo, cavidades tetraédricas criadas por íons maiores, de raio r , podem ser preenchidas com íons menores, de $0,225r$ de raio (para íons em contato). As cavidades octaédricas, da mesma forma, podem ser preenchidas por íons com raio até $0,414r$. Tais raios iônicos reduzidos exigem os íons menores em suas cavidades, para estarem em contato com seus quatro ou seis vizinhos mais próximos, respectivamente. Em cristais mais complexos, mesmo se os íons não estiverem em contato com os outros, a geometria é descrita com a mesma

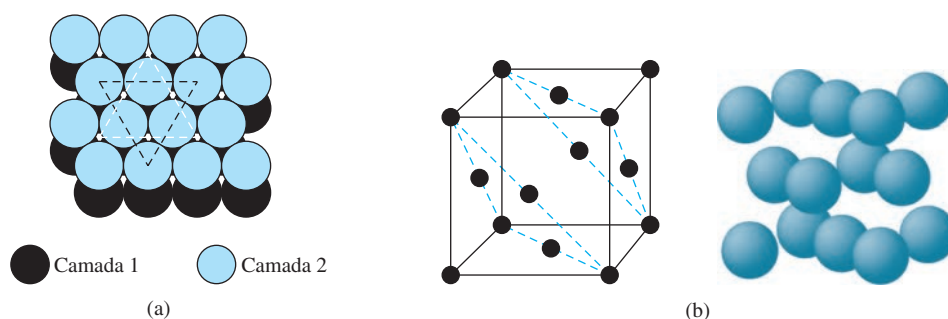
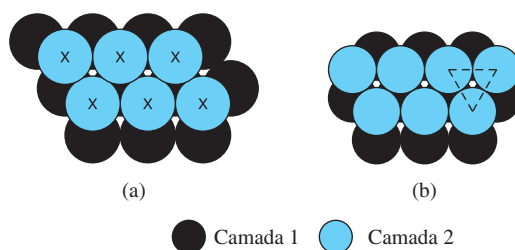


FIGURA 7.4 Empacotamento compacto cúbico. (a) Duas camadas de uma célula eec (ou cfc). O átomo no centro do triângulo na primeira camada e os seis átomos ligados pelo triângulo formam metade da célula unitária. A outra metade, na terceira e na quarta camadas, é idêntica, mas com a direção do triângulo invertido. (b) Duas visões da célula unitária, com as camadas com empacotamento compacto marcado na primeira.

FIGURA 7.5 Cavidades octaédricas e tetraédricas em estruturas com empacotamento compacto. (a) Cavidades tetraédricas estão sob cada x e em cada ponto onde um átomo da primeira camada aparece no triângulo entre três átomos na segunda camada. (b) Uma cavidade octaédrica é delimitada, rodeada por três átomos em cada camada.



terminologia. Por exemplo, o NaCl tem íons cloreto em uma disposição de empacotamento compacto cúbico, com íons de sódio, também em uma matriz de ecc, as cavidades octaédricas. Os íons de sódio têm um raio 0,695 vez maior que o raio do íon cloreto ($r_+ = 0,695r_-$), grande o suficiente para forçar os íons cloreto a se afastarem, mas não é grande o suficiente para permitir um número de coordenação maior que 6.

Cristais metálicos

Exceto os actínídeos, a maioria dos metais cristalizam em estruturas cúbicas de corpo centrado, empacotamento compacto cúbico e empacotamento compacto hexagonal, com números aproximadamente iguais de cada tipo. Curiosamente, as mudanças de pressão ou temperatura podem alterar a estrutura de muitos cristais metálicos. Essa variabilidade e comportamento dinâmico enfatizam que é inadequado pensar nestes átomos metálicos como esferas duras, que são empacotadas em cristais independentes de sua estrutura eletrônica e condições externas. Em vez disso, a previsão do empacotamento de átomos em cristais para átomos de metais é um desafio e arranjos diferentes às vezes estão separados por diferenças de energia relativamente pequenas. Os átomos se atraem a distâncias moderadas e se repelem quando estão próximos o suficiente para que suas nuvens de elétrons se sobreponham demais. O equilíbrio entre essas forças, modulado pela configuração eletrônica específica dos átomos, determina a estrutura mais estável. Considerações geométricas simples não são suficientes para prever as estruturas cristalinas dos metais.

Propriedades dos metais

A condutividade é a propriedade que melhor distingue metais de não metais. Os metais têm alta condutividade (baixa resistência) à passagem de eletricidade e calor. Não metais têm baixa condutividade (alta resistência). Uma notável exceção é o diamante não metálico, que tem baixa condutividade elétrica e condutividade térmica elevada. A condutividade, do ponto de vista da estrutura eletrônica dos metais e semicondutores, é discutida na Seção 7.3.

Além da condutividade, os metais possuem propriedades notavelmente variadas. Alguns são moles e facilmente deformados por pressão ou impacto (i.e., maleáveis), tais como o Cu (uma estrutura cfc), enquanto outros são duros e frágeis, mais propensos a quebrar, em vez de dobrar, tais como Zn (uma estrutura ech). No entanto, ao martelar ou dobrar a maioria dos metais pode deformar as suas formas. Isso é possível porque a ligação em metais é não direcional; cada átomo é ligado a todos os átomos vizinhos, em vez de átomos individuais, como em moléculas individuais. Quando é aplicada força suficiente, os átomos podem deslizar uns sobre os outros e realinhar-se em novas estruturas com quase a mesma energia total. Os **deslocamentos**, as imperfeições em cristais onde os átomos estão fora do lugar, mas persistem devido à rigidez do cristal, produzem um metal mais suscetível à deformação física. Os efeitos dos deslocamentos são aumentados pela incorporação de átomos de impureza, especialmente aquelas com um tamanho diferente dos do hospedeiro. Esses estranhos átomos tendem a se acumular nos deslocamentos cristalinos, tornando a estrutura do cristal ainda menos uniforme. Tais imperfeições permitem o deslizamento gradual de múltiplas camadas, em vez de um movimento simultâneo de uma camada inteira. Alguns metais podem ser endurecidos se trabalhados por deformação repetida. Quando o metal é martelado, os defeitos tendem a agrupar-se, tornando uniforme a maioria de sua estrutura metálica, resultando em aumento da resistência à deformação. O aquecimento pode restaurar a flexibilidade, redistribuindo os deslocamentos e reduzindo seu número. Com efeito, é difícil prever o impacto dos deslocamentos sobre as propriedades físicas de um metal, pois tratamentos térmicos de diferentes metais ou ligas (misturas de metais) e o resfriamento lento

ou rápido têm resultados significativamente diferentes. Alguns metais podem ser temperados para ficarem mais duros e manterem uma borda mais afiada, outros podem ser tratados termicamente para se tornarem mais resistentes e capazes de flexionarem sem serem permanentemente dobrados. Ainda outros podem ser tratados para ter “memória de forma”. Estas ligas podem ser dobradas, mas retornam à sua forma inicial com o aquecimento moderado.

Diamante

A estrutura simples final que consideraremos é a do diamante (**Figura 7.6**), cuja geometria global é a mesma que a da blenda de zinco (descrita mais adiante), mas com todos os átomos idênticos. Se um cristal cúbico de face centrada é dividido em oito cubos menores por planos de corte no meio, e átomos adicionais são adicionados nos centros de quatro dos cubos menores, nenhum deles adjacentes, o resultado obtido é a estrutura do diamante. Cada átomo de carbono é ligado tetraedricamente a seus quatro vizinhos mais próximos, e a ligação entre eles é similar a ligações simples carbono-carbono comuns. A força do cristal é uma consequência da natureza covalente da ligação; cada carbono tem seu conjunto completo de quatro ligações. Embora existam potenciais planos de clivagem no diamante, a estrutura tem essencialmente a mesma força em todas as direções. Além de carbono, três outros elementos no mesmo grupo – silício, germânio e α -estanho – têm a mesma estrutura. O gelo também tem a mesma simetria cristalina (ver Figura 3.27), com ligações de hidrogênio O–H–O entre todos os oxigênios. A estrutura do gelo é mais aberta em virtude da maior distância entre os átomos de oxigênio, e o gelo é menos denso que a água líquida.

7.1.2 Estruturas de compostos binários

Compostos binários, aqueles constituídos por dois elementos, podem ter estruturas cristalinas muito simples e podem ser descritos de várias maneiras diferentes. Duas estruturas simples são mostradas na **Figura 7.7**. Conforme descrito na Seção 7.1.1, existem duas cavidades tetraédricas e uma cavidade octaédrica por átomo em estruturas com empacotamento compacto. Se os íons maiores (geralmente os ânions) encontram-se em estruturas com empacotamento compacto, íons de carga oposta ocupam estas cavidades, dependendo principalmente de dois fatores:

1. *Os tamanhos relativos dos átomos ou íons.* A **relação do raio** (geralmente r_+/r_- , mas às vezes r_-/r_+ , onde r_+ é o raio do cátion e r_- é o raio do ânion) é geralmente usada para avaliar os tamanhos relativos dos íons. Cátions pequenos muitas vezes se encaixam nas cavidades octaédricas ou tetraédricas de um reticulado de ânions com empacotamento compacto. Cátions um pouco maiores podem caber nas cavidades octaédricas, mas não nas tetraédricas da mesma rede. Cátions ainda maiores forçam uma mudança na estrutura (conforme descrito na Seção 7.1.4).
2. *O número relativo de cátions e ânions.* Por exemplo, uma fórmula de M_2X não permitirá um reticulado de ânions com empacotamento compacto com cátions exclusivamente em cada cavidade octaédrica, porque o número de cátions é duas vezes o número de cavidades octaédricas! A estrutura deve ter os cátions em cavidades tetraédricas (isto é teoricamente possível, porque a proporção das cavidades tetraédricas para cada ânion é 2:1) ou ter uma rede de ânions que não seja com empacotamento compacto.

As estruturas descritas nesta seção são genéricas, nomeadas segundo o composto mais comum com a estrutura. O foco desta seção é em estruturas onde os íons constituintes apresentem um alto grau de ligação iônica. Não se considera aqui o efeito de um componente covalente relativamente elevado na estrutura cristalina. A estrutura eletrônica dos íons e as contribuições iônicas e covalentes resultantes de suas ligações devem ser consideradas totalmente para que se possa analisar as estruturas cristalinas.

Cloreto de sódio, NaCl

NaCl é composto por cubos de face centrada de íons sódio e cubos de face centrada de íons cloreto, compensados pela metade do comprimento da célula unitária em uma direção, para que os íons de sódio sejam centrados nas bordas da rede de cloreto e vice-versa. Se todos os íons fossem idênticos, a célula unitária de NaCl seria composta de oito células unitárias cúbicas.

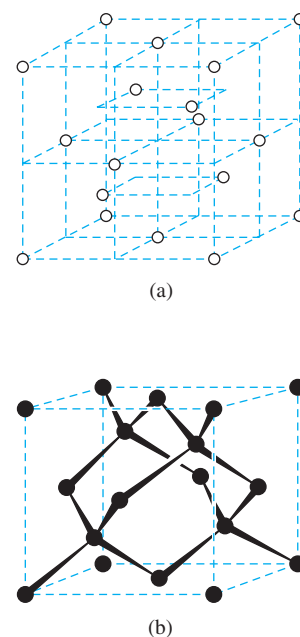


FIGURA 7.6 Estrutura do diamante. (a) Subdivisão da célula unitária, com átomos em cubos menores alternados. (b) A coordenação tetraédrica do carbono é mostrada para os quatro átomos internos.

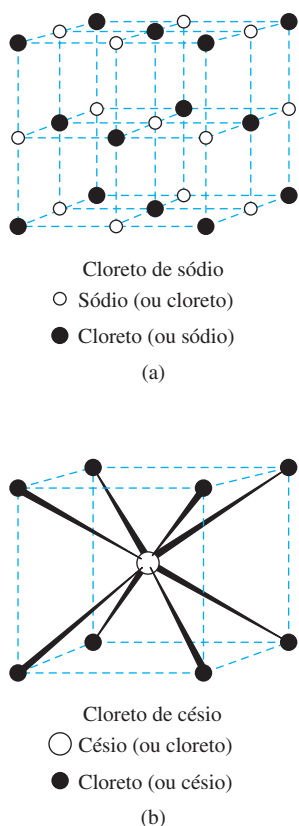


FIGURA 7.7 Células unitárias de cloreto de sódio e de cloreto de césio.

Muitos haletos alcalinos compartilham essa estrutura. Para esses cristais, os íons tendem a ter tamanhos muito diferentes, geralmente com os ânions maiores do que os cátions. Cada íon sódio é circundado por seis íons cloreto vizinhos mais próximos, e cada íon cloreto é circundado por seis íons sódio vizinhos mais próximos.

Cloreto de césio, CsCl

Como mencionado anteriormente, uma esfera de raio $0,73r$ caberá exatamente no centro de uma estrutura cúbica. Embora o ajuste não seja perfeito, isso é o que acontece em CsCl, Figura 7.7(b), onde os íons cloreto formam cubos simples com íons de césio nos centros.^{II} Da mesma forma, os íons de césio formam cubos simples com íons cloreto nos centros. O raio médio do íon cloreto é 0,83 vez maior do que o do íon césio (167 pm e 202 pm, respectivamente), mas a distância interiônica em CsCl é 356 pm, cerca de 3,5% menor do que a soma dos raios iônicos médios. Somente CsCl, CsBr, CsI, TlCl, TlBr, TlI e CsSH têm essa estrutura em condições normais de temperatura e pressão, embora alguns outros haletos alcalinos tenham essa estrutura em alta pressão e alta temperatura. Os sais de césio podem ser cristalizados no retículo de NaCl em substratos de NaCl ou KBr, e CsCl se converte para a rede NaCl a cerca de 469 °C.

Blenda de zinco, ZnS

ZnS tem duas formas cristalinas comuns, ambas com número de coordenação 4. Blenda de zinco é o minério de zinco mais comum e tem essencialmente a mesma geometria que o diamante, com camadas alternadas de zinco e sulfeto. Também pode ser descrito como tendo íons de zinco e íons sulfeto, cada um em redes de face centrada, para que cada íon se situe numa cavidade da outra estrutura tetraédrica. A estequiometria exige que metade dessas cavidades tetraédricas seja ocupada, com espaços vazios e ocupada alternando-se.

Wurtzita, ZnS

A forma wurtzita de ZnS é muito mais rara do que a blenda de zinco e é formada em temperaturas mais altas. Seus íons zinco e sulfeto ocupam cada qual cavidades tetraédricas da rede de empacotamento compacto hexagonal. Como na blenda de zinco, metade das cavidades tetraédricas em cada rede está ocupada.

Fluorita, CaF₂

A estrutura da fluorita na Figura 7.9(a) pode ser descrita como tendo os íons de cálcio em um reticulado de empacotamento compacto cúbico, com oito íons flúor em torno de cada íon cálcio e ocupando todas as cavidades tetraédricas. Uma descrição alternativa da mesma estrutura, mostrada na Figura 7.9(b), tem os íons flúor em uma matriz cúbica simples, com íons cálcio

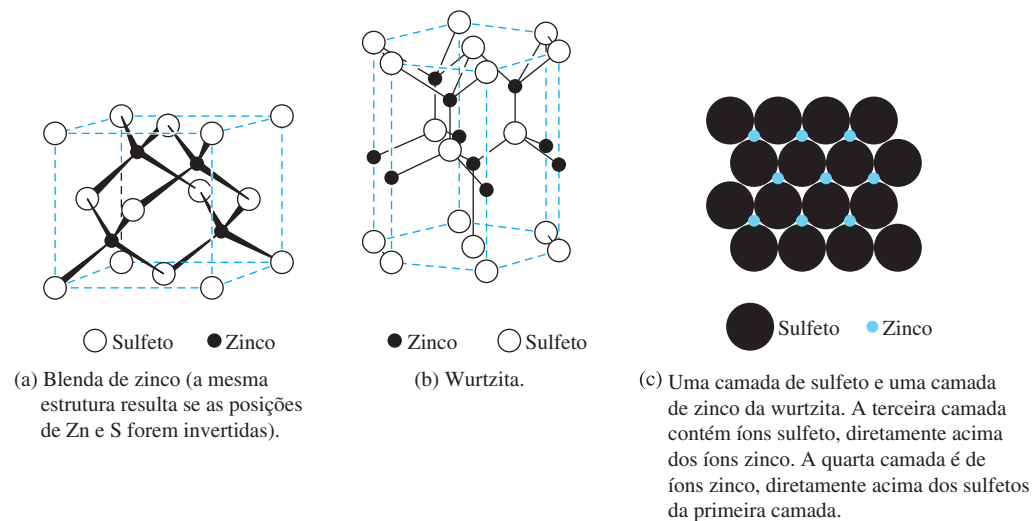


FIGURA 7.8 Estruturas cristalinas de ZnS. (a) Blenda de zinco. (b, c) Wurtzita.

^{II} CsCl não é cúbico de corpo centrado, porque os íons no centro e nos vértices da célula unitária são diferentes.

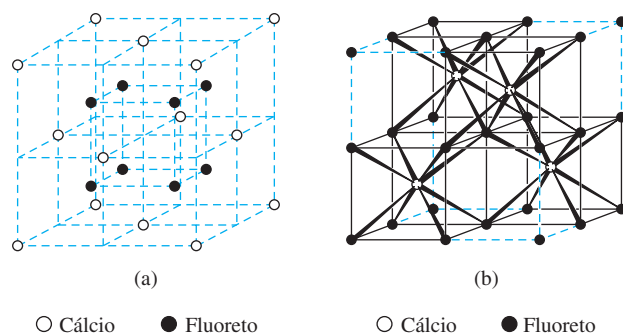


FIGURA 7.9 Estruturas cristalinas de fluoreto e antifuoreto. (a) Fluorita mostrada como Ca^{2+} em um reticulado empacotamento compacto cúbico, cada um circundado por oito F^- nas cavidades tetraédricas. (b) fluorita mostrada como F^- em um arranjo cúbico simples, com Ca^{2+} em centros alternados do corpo. Linhas sólidas juntam os cubos contendo íons Ca^{2+} . Se as posições de íons positivos e negativos são invertidas, como em Li_2O , a estrutura é conhecida como antifuorita.

alternados em uma matriz cúbica de corpo centrado. Os raios iônicos de cálcio e flúor são quase ideais para esta geometria adotada. Em uma estrutura da *antifuorita*, a estequiometria cátion-ânion é invertida. Essa estrutura é encontrada em todos os óxidos e sulfetos de Li, Na, K e Rb e em Li_2Te e Be_2C . Na estrutura da antifuorita, cada cavidade tetraédrica na estrutura do ânion é ocupado por um cátion, em contraste com as estruturas de ZnS , nas quais metade das cavidades tetraédricas da rede de íon sulfeto é ocupada por íons zinco.

Arseneto de níquel, NiAs

A estrutura do arseneto de níquel (**Figura 7.10**) tem átomos de arsênio em camadas de empacotamento compacto idênticas empilhadas diretamente umas sobre as outras, com os átomos de níquel em todos as cavidades octaédricas. Os átomos de arsênio maiores estão no centro dos prismas trigonais de átomos de níquel. Os átomos de níquel e arsênio têm números de coordenação 6, com camadas de átomos de níquel suficientemente próximas de modo que cada níquel também pode ser considerado como ligado aos dois outros. Uma descrição alternativa é que os átomos de níquel ocupam todos as cavidades octaédricas de uma rede de arsênio com empacotamento compacto hexagonal. Essa estrutura também é adotada por muitos compostos MX, onde M é um metal de transição e X são espécies dos grupos 14, 15 ou 16 (Sn, As, Sb, Bi, S, Se ou Te). Essa estrutura é facilmente alterada para permitir que quantidades maiores do não metal sejam incorporadas nos materiais não estequiométricos.

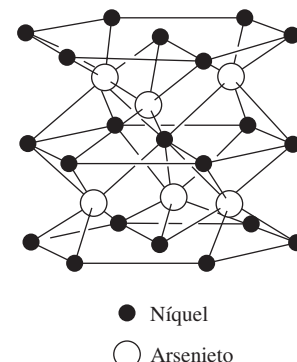


FIGURA 7.10 Estruturas do cristal de NiAs.

Rutilo, TiO_2

TiO_2 na estrutura de rutilo (**Figura 7.11**) tem octaedros distorcidos de TiO_6 que formam colunas por meio do compartilhamento de bordas, resultando em números de coordenação 6 e 3 para o titânio e o oxigênio, respectivamente. Os íons óxido têm três íons titânio como vizinhos mais próximos, em uma configuração planar, uma distância ligeiramente maior do que os outros dois. A célula unitária tem íons titânio nos vértices e no centro do cubo, dois oxigênios em quadrantes opostos da face inferior, dois oxigênios diretamente acima dos dois primeiros na face superior e dois oxigênios no plano com o titânio de corpo centrado, formando as duas posições finais do arranjo octaedro de íons óxido. Os sais MgF_2 , ZnF_2 e alguns fluoretos de metais de transição exibem a estrutura do rutilo. Compostos como CeO_2 e UO_2 que contêm íons metálicos maiores adotam a estrutura da fluorita com números de coordenação 8 e 4.

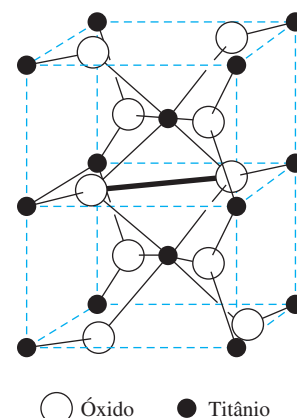


FIGURA 7.11 Estrutura de cristal de rutilo (TiO_2). A figura mostra duas células unitárias de rutilo. A linha contínua através do meio mostra a borda compartilhada entre os dois octaedros (TiO_6).

7.1.3 Compostos mais complexos

É possível formar muitos compostos pela substituição de um íon por outro em uma rede. Se as cargas e os tamanhos iônicos forem semelhantes, pode haver uma ampla gama de possibilidades que resultam em essencialmente a mesma estrutura cristalina. Se as cargas dos íons ou seus tamanhos diferirem, a estrutura deve mudar, às vezes, equilibrando a carga ao deixar vazios e frequentemente ajustando a rede para acomodar os íons maiores ou menores. Quando os ânions não são esféricos, a estrutura do cristal se distorce para acomodar a forma, e os cátions grandes

podem exigir maiores números de coordenação. Um grande número de sais (LiNO_3 , NaNO_3 , MgCO_3 , CaCO_3 , FeCO_3 , InBO_3 , YBO_3) adota a estrutura da calcita, **Figura 7.12(a)**, que recebeu esse nome devido a uma forma hexagonal de carbonato de cálcio, em que o metal tem seis oxigênios vizinhos mais próximos. Um número menor (KNO_3 , SrCO_3 , LaBO_3), com cátions maiores, adota a estrutura da aragonita, mostrada na Figura 7.12(b), uma forma ortorrômbica de CaCO_3 que tem 9 íons metálicos coordenados.

7.1.4 Relação de raio

Números de coordenação em cristais diferentes dependem dos tamanhos e das formas dos íons ou átomos, suas estruturas eletrônicas e, em alguns casos, da temperatura e da pressão sob a qual eles foram formados. Uma abordagem simplista e aproximada para prever os números de coordenação usa a relação do raio, r_+/r_- . Cálculos simples, com base em tabelas de raios iônicos, permitem prever as possíveis estruturas, pela modelagem dos íons como esferas duras. Para esferas duras, o tamanho ideal para um cátion menor em uma cavidade octaédrica de uma rede de ânions é um raio de $0,414r_-$. Cálculos para outras geometrias resultam nas relações de raio e previsões de números de coordenação mostrados na **Tabela 7.1**.

TABELA 7.1 Relações de raios (r_+/r_-) e números de coordenação previstos

Valores limitados da relação de raio	Número de coordenação previsto	Geometria	Exemplos
0,414	4	Tetraédrica	ZnS
	4	Quadrado planar	Nenhum
	6	Octaédrica	NaCl, TiO_2 (rutila)
0,732	8	Cúbica	CsCl, CaF_2 (fluorita)
1,00	12	Cubo-octaédrica	Exemplos não iônicos, mas muitos metais têm coordenada 12.

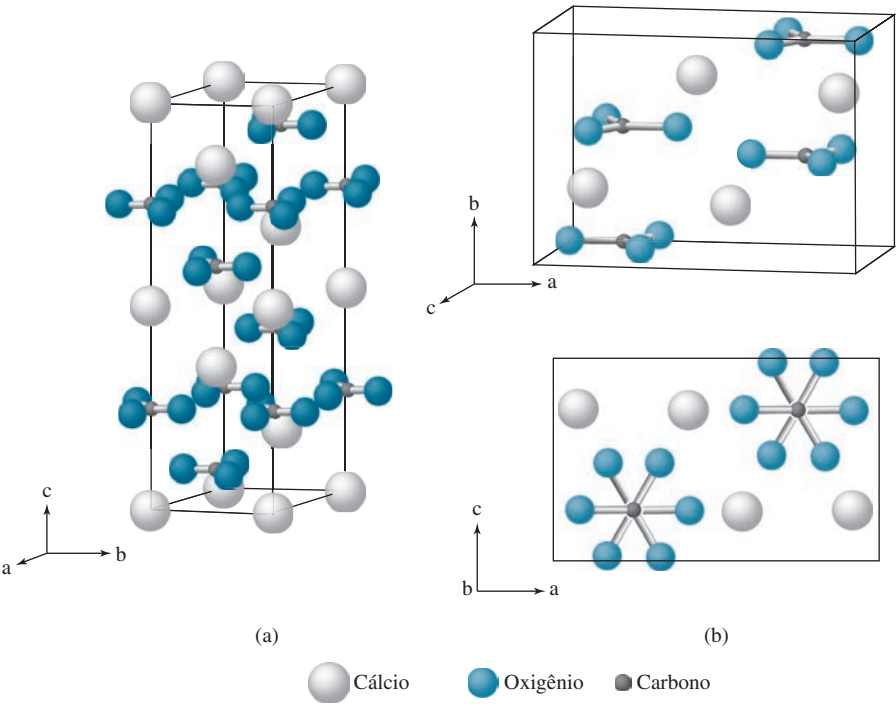


FIGURA 7.12 Estruturas de carbonato de cálcio, CaCO_3 . (a) Calcita. (b) Duas apresentações de aragonita.

EXEMPLO 7.2**NaCl**

Usando o raio do cátion Na^+ (Apêndice B-1) para qualquer NC = 4 ou NC = 6, $r_+/r_- = 113/167 = 0,677$ ou $116/167 = 0,695$, ambos os quais preveem NC = 6. O cátion Na^+ se encaixa facilmente nas cavidades octaédricas da rede Cl^- , que é ecc.

ZnS

O raio do íon zinco varia mais com o número de coordenação. As relações de raio são $r_+/r_- = 74/170 = 0,435$ para o NC = 4 e $r_+/r_- = 88/170 = 0,518$ para o raio NC = 6. Ambos preveem NC = 6, mas o menor está próximo do limite tetraédrico de 0,414. Experimentalmente, o cátion Zn^{2+} se encaixa nas cavidades tetraédricas da rede S^{2-} , que é ecc (blenda de zinco) ou ech (wurtzita).

EXERCÍCIO 7.3 A fluorita (CaF_2) tem íons flúor em um arranjo cúbico simples e íons cálcio em centros de corpo alternados, com $r_+/r_- = 0,97$. Que números de coordenação dos dois íons são previstos pela relação dos raios? Que números de coordenação são observados? Preveja o número de coordenação de Ca^{2+} em CaCl_2 e CaBr_2 .

As previsões do exemplo do exercício correspondem razoavelmente bem com os fatos para estes dois compostos, apesar de ZnS ser muito covalente em vez de iônico. No entanto, todas as previsões da relação de raios devem ser usadas com cautela, porque os íons não são esferas duras, e há muitos casos em que as previsões de relação de raio estão incorretas. Um estudo¹ relatou que a estrutura real coincide com a estrutura prevista em cerca de dois terços dos casos, com uma maior fração correta no NC = 8 e uma menor fração correta no NC = 4.

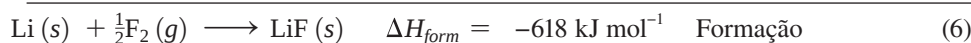
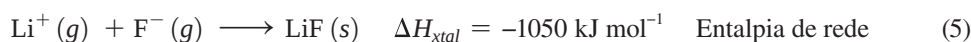
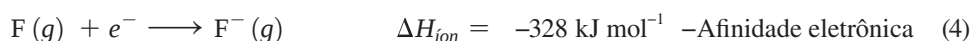
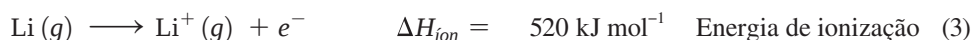
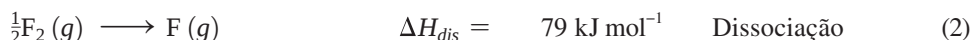
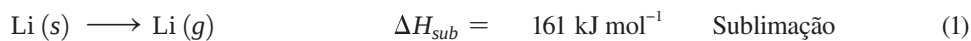
Também existem compostos em que os cátions são maiores do que os ânions. Nesses casos, a relação do raio apropriado é r_-/r_+ , o que determina o NC dos ânions nas cavidades de uma rede de cátions. O fluoreto de cézio é um exemplo, com $r_-/r_+ = 119/181 = 0,657$, que o coloca na faixa de coordenação seis, coerente com a estrutura de NaCl observada para esse composto.

Quando os raios iônicos para o cátion e o ânion são quase iguais, o resultado é um arranjo cúbico de ânions com o cátion corpo centrado, como no cloreto de cézio com NC = 8. Embora uma estrutura com empacotamento compacto (ignorando a diferença entre cátions e ânions) pareça dar maiores forças atrativas, a estrutura do CsCl separa íons de mesma carga, reduzindo as forças repulsivas entre eles.

Alguns sais sem uma proporção de 1:1 das unidades de fórmulas, tais como CaF_2 e Na_2S , também podem ter números de coordenação diferentes para os cátions e ânions ou estruturas nos quais apenas uma fração dos possíveis locais esteja ocupada. Detalhes de tais estruturas estão disponíveis em Wells² e em outras referências.

7.2 Termodinâmica da formação de cristais iônicos

A formação de compostos iônicos a partir dos elementos pode ser escrita como uma série de etapas que se somam para permitir a reação global. Este procedimento pode fornecer compreensões adicionais sobre a força motriz para a formação de um sal. O ciclo de Born-Haber considera a série de reações componentes que podem ser imaginadas como os passos individuais para a formação de compostos. No exemplo do fluoreto de lítio, as cinco primeiras reações somadas resultam na sexta reação global.^{III}



^{III} Embora a energia de ionização e a afinidade por elétrons sejam formalmente variações da energia interna (ΔU), são equivalentes às variações de entalpia porque $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$ e $\Delta V = 0$ para os processos que definem a energia de ionização e a afinidade por elétrons.

Tais cálculos foram usados historicamente para determinar as afinidades eletrônicas após as entalpias para as outras reações terem sido medidas ou calculadas. A melhor precisão experimental das modernas determinações de afinidade eletrônica permite que estes ciclos forneçam entalpias de rede ainda mais precisas. Apesar da simplicidade dessa abordagem, ela pode ser muito útil no cálculo das propriedades termodinâmicas para reações que são difíceis de se medir diretamente.

7.2.1 Energia de rede e a constante de Madelung

À primeira vista, o cálculo da energia de rede cristalina pode parecer simples: pegue cada par de íons e calcule a soma da energia eletrostática entre cada par, usando a seguinte equação.

$$\Delta U = \frac{Z_i Z_j}{r_0} \left(\frac{e^2}{4\pi \epsilon_0} \right)$$

onde

$$\begin{aligned} Z_i, Z_j &= \text{cargas iônicas em unidades eletrônicas} \\ r_0 &= \text{distância entre os centros dos íons} \\ e &= \text{carga eletrônica} = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C} \\ 4\pi \epsilon_0 &= \text{permissividade do vácuo} = 1,11 \times 10^{-10} \text{ C}^2 \text{J}^{-1} \text{ m}^{-1} \\ \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0} &= 2,307 \times 10^{-28} \text{ J m} \end{aligned}$$

No entanto, essa abordagem é problemática, porque assume que cada cátion apresenta apenas atração de um ânion dentro do retículo cristalino. Com efeito, mesmo somando a energia para interações entre vizinhos mais próximos é insuficiente, porque uma energia significativa está envolvida nas interações de longo alcance entre os íons. Para NaCl, os vizinhos mais próximos de um íon de sódio são seis íons cloreto na metade da distância da célula unitária, mas o seguinte conjunto de vizinhos mais próximos é um conjunto de 12 íons sódio 0,707 vez a distância da célula unitária, e os números aumentam rapidamente a partir daí. A consideração de todos esses fatores geométricos que ocorrem nas distâncias crescentes entre íons até que as interações se tornem infinitesimais dá origem a um fator de correção chamado de **constante de Madelung**. É usado para determinar a energia da rede, a estabilização líquida devida à atração dos íons dentro da rede de um mol de um sal,

$$\Delta U = \frac{NMZ_+Z_-}{r_0} \left(\frac{e^2}{4\pi \epsilon_0} \right)$$

onde N é o número de Avogadro e M é a constante de Madelung. A repulsão entre vizinhos próximos é uma função mais complexa, que frequentemente envolve um sexto inverso para dependência da décima segunda potência da distância. A equação de Born-Mayer corrige esta grandeza usando somente a distância e uma constante, ρ :

$$\Delta U = \frac{NMZ_+Z_-}{r_0} \left(\frac{e^2}{4\pi \epsilon_0} \right) \left(1 - \frac{\rho}{r_0} \right)$$

Para compostos simples, $\rho = 30$ pm funciona bem quando r_0 está também em pm. As energias de rede são duas vezes maiores quando as cargas de 2 e 1 estão presentes e quatro vezes, quando ambos os íons têm carga dupla. As constantes de Madelung para algumas estruturas cristalinas são apresentadas na **Tabela 7.2**.

Embora as equações anteriores forneçam a variação da energia interna associada com a formação de rede de íons em fase gasosa, a **entalpia de rede** mais comumente usada é $\Delta H_{xtal} = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + \Delta nRT$, onde Δn é a variação no número da quantidade de matéria (mols) de íons em fase gasosa após a formação do cristal (por exemplo, -2 para compostos AB, -3 para compostos AB_2). O valor de ΔnRT geralmente é relativamente pequeno a 298 K ($-4,95$ kJ mol $^{-1}$ para AB, $-7,43$ kJ mol $^{-1}$ para AB_2) e $\Delta H_{xtal} \approx \Delta U$.

EXERCÍCIO 7.4

Calcule a energia de rede de NaCl, usando os raios iônicos do Apêndice B-1.

TABELA 7.2 Constantes de Madelung

Estrutura de cristal	Constante de Madelung M
NaCl	1,74756
CsCl	1,76267
ZnS (blenda de zinco)	1,63805
ZnS (wurtizita)	1,64132
CaF ₂	2,51939
TiO ₂ (rutila)	2,3850
Al ₂ O ₃ (alumina)	4,040

Fonte: D. Quane, *J. Chem. Educ.*, **1970**, 47, 396, descreveu esta definição e várias outras, que incluem a totalidade ou parte da carga (Z) na constante. É preciso ter cuidado ao usar M por causa das diferentes definições possíveis.

7.2.2 Solubilidade, tamanho do íon e conceito de ácidos e bases duros e moles

Os efeitos da solvatação e solubilidade também podem ser explorados usando cálculos termodinâmicos. Para a reação global $\text{RbCl(s)} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{Rb}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ são usadas as seguintes reações:^{IV}

$\text{RbCl(s)} \longrightarrow \text{Rb}^+(\text{g}) + \text{Cl}^-(\text{g})$	$\Delta H = 689 \text{ kJ mol}^{-1}$	–Entalpia de rede
$\text{Rb}^+(\text{g}) \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{Rb}^+(\text{aq})$	$\Delta H = -358 \text{ kJ mol}^{-1}$	Solvatação
$\text{Cl}^-(\text{g}) \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{Cl}^-(\text{aq})$	$\Delta H = -316 \text{ kJ mol}^{-1}$	Solvatação
$\text{RbCl(s)} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{Rb}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$	$\Delta H = 15 \text{ kJ mol}^{-1}$	Dissolução

Se as variações de entalpia de quaisquer três das quatro reações podem ser determinadas, a quarta variação de entalpia pode ser encontrada pela conclusão do ciclo.^V Os efeitos de solvatação de muitos íons foram estimados comparando-se as medições semelhantes em diferentes compostos. A entropia de solvatação precisa ser incluída para calcular a variação da energia livre associada à dissolução.

Muitos fatores estão envolvidos na termodinâmica de solubilidade, incluindo tamanho iônico e carga, a dureza ou maciez dos íons, a estrutura cristalina de um sólido e a estrutura eletrônica de cada íon. Em geral, íons pequenos têm uma forte atração eletrostática entre si e com as moléculas de água. Íons grandes têm uma atração mais fraca entre si e com as moléculas de água, mas podem acomodar mais moléculas de água em torno de cada íon.³ O equilíbrio entre esses fatores é frequentemente evocado para tentar explicar por que os compostos formados de dois íons grandes (moles) ou dois íons pequenos (duros) geralmente são menos solúveis do que os compostos contendo um íon grande e um íon pequeno, particularmente quando eles têm a mesma magnitude de carga. Nos exemplos fornecidos por Basolo, LiF, com dois íons pequenos e CsI, com dois íons grandes, são menos solúveis que LiI e CsF, que têm um íon grande e um pequeno. Para sais que consistem de íons pequenos, as energias da estrutura excepcionalmente grande aparentemente não podem ser compensadas pelas entalpias de hidratação relativamente grandes, tornando esses sais menos solúveis. Para sais de íons grandes, a baixa solubilidade é explicada por entalpias de hidratação relativamente pequenas que não podem compensar a energia da rede. No caso de íons grandes, mesmo que a energia da rede seja relativamente pequena, as menores entalpias de hidratação ainda permitem que a energia da rede predomine.

^{IV} Dados de solvatação de J. V. Coe, *Chem. Phys. Lett.*, **1994**, 229, 161.

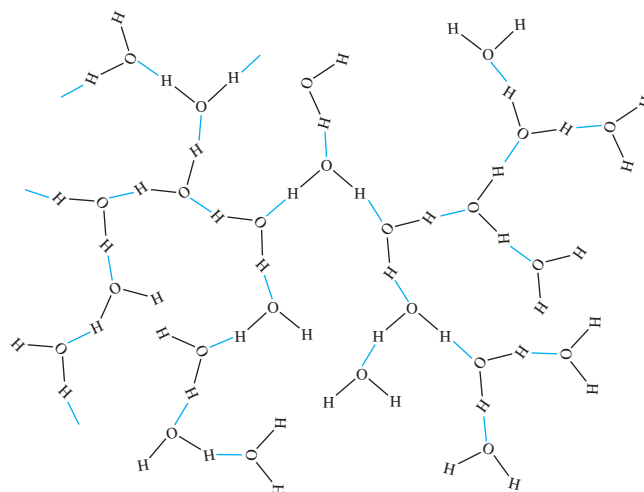
^V Para RbCl, uma entalpia de solução para diluição aquosa infinita de aproximadamente $16,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ foi relatada (A. Sahanuja; J. L. Gómez-Estévez, *Thermochimica Acta*, **1989**, 156, 85), o que apoia a aplicação do ciclo para aproximar esse valor.

Cátion	Entalpia de hidratação (kJ mol ⁻¹)	Ânion	Entalpia de hidratação (kJ mol ⁻¹)	Energia de rede (kJ mol ⁻¹)	Entalpia líquida da solução (kJ mol ⁻¹)
Li ⁺	-519	F ⁻	-506	-1025	0
Li ⁺	-519	I ⁻	-293	-745	-67
Cs ⁺	-276	F ⁻	-506	-724	-58
Cs ⁺	-276	I ⁻	-293	-590	+21

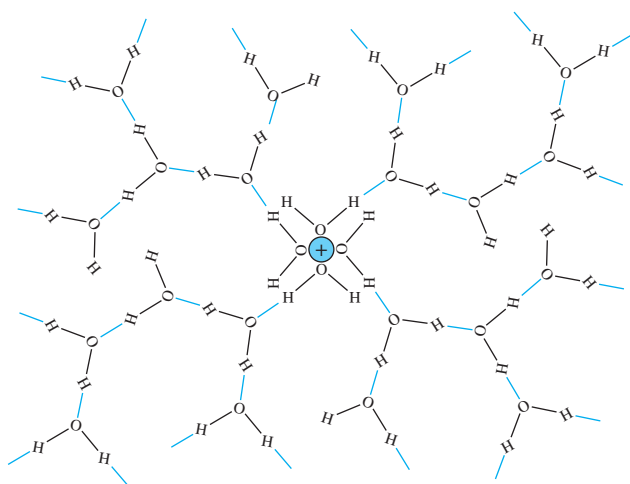
Nesse mesmo conjunto de quatro compostos, a reação $\text{LiI(s)} + \text{CsF(s)} \rightarrow \text{CsI(s)} + \text{LiF(s)}$ é exotérmica ($\Delta H = -46 \text{ kJ mol}^{-1}$) por causa da grande entalpia de rede de LiF. Isso é contrário à noção de eletronegatividade simples que os elementos mais eletropositivos e mais eletronegativos formam os compostos mais estáveis. No entanto, este resultado é consistente com o modelo duro-mole, com LiF, a combinação duro-duro, e CsI, a combinação mole-mole, os sais menos solúveis (Seção 6.6).

Um cuidado associado com essas generalizações úteis é que consideram exclusivamente os termos de entalpia associados à dissolução e ignoram a contribuição da entropia. Embora a destruição da rede cristalina pela dissociação de seus íons contribua positivamente para a

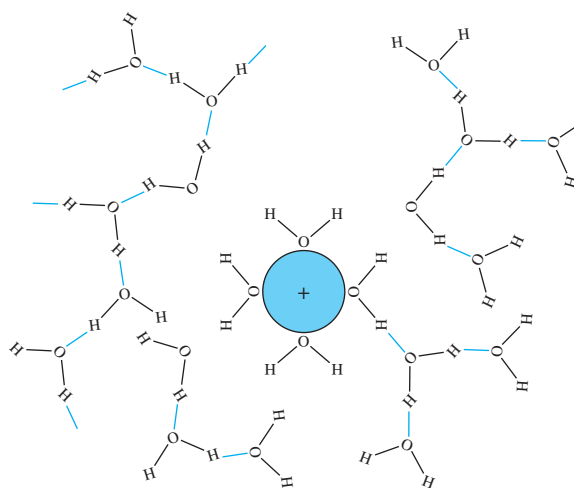
FIGURA 7.13 Efeito de cátions em redes de ligações de hidrogênio. (a) a rede de ligações de hidrogênio em água pura. (b) um cátion “gerador de estrutura” é encapsulado por uma rede estrutural ainda mais forte. (c) um cátion “rompedor de estrutura” tem menor densidade de carga e cria um escudo de hidratação menos estendido. Um cátion “gerador de estrutura” torna a entropia de dissolução relativamente menos positiva. Reproduzido sob permissão de J. Mähler, I. Persson, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 425.



(a)



(b)



(c)

entropia de dissolução, a mudança resultante nas ligações de hidrogênio, um grande contribuinte para a entropia de dissolução, é uma função dos íons envolvidos. A água pura apresenta uma extensa rede de ligações de hidrogênio (Capítulo 6) que é perturbada quando se dissolvem sais. Cátions pequenos com altas densidades de carga (por exemplo, Li^+) foram classificados como “formadores de estruturas”, pois removem algumas moléculas de água da rede, mas formam uma rede ainda mais forte em torno dos cátions (estes são chamados de níveis de hidratação). Em contraste, os íons de “quebra de estrutura” (por exemplo, Cs^+) têm baixas densidades de carga e não perturbam muito a rede inicial de ligações de hidrogênio.³ Os cátions com maiores densidades de carga, muitas vezes, levam a entropias de solução menos positivas (o ΔS é ainda positivo, devido à contribuição dominante desde o colapso da rede cristalina) em relação àqueles com baixas densidades de carga. A **Figura 7.13** fornece representações bidimensionais destas perspectivas de solvatação. Um exemplo da importância da entropia é que uma solução saturada de CsI é mais de sessenta vezes mais concentrada que uma solução de LiF (em molaridade), apesar da variação de entalpia menos favorável para o primeiro deles.

7.3 Orbitais moleculares e estrutura da banda

O conceito de conservação orbital (Capítulo 5) exige que, quando os orbitais moleculares são formados a partir de dois átomos, cada par de orbitais atômicos (tais como $2s$) interagindo dê origem a dois orbitais moleculares (σ_{2s} e σ_{2s}^*). Quando n átomos são usados, a mesma abordagem resulta em n orbitais moleculares. No caso dos sólidos, n é muito grande – do número de Avogadro para um mol de átomos. Se os átomos estavam todos em uma linha unidimensional, o orbital de menor energia não teria nenhum nó, e o de maior teria $n - 1$ nós; em um sólido tridimensional, a estrutura nodal é mais complexa, mas ainda apenas uma extensão deste modelo linear. Como o número de átomos é grande, o número de orbitais e níveis de energia estreitamente espaçados também é grande. O resultado é uma **banda** de orbitais de energia semelhante, em vez dos níveis de energia independentes de moléculas pequenas.⁴ Essas bandas contêm os elétrons dos átomos. A banda de maior energia contendo elétrons chama-se a **banda de valência**; a próxima banda superior, vazia chama-se a **banda de condução**.

Em elementos com bandas de valência preenchidas e uma diferença grande de energia entre a maior banda de valência e a banda de condução mais baixa, esta lacuna **de banda** impede o movimento dos elétrons e o material é um **isolante**, com os movimentos dos elétrons restritos. Em casos com orbitais parcialmente preenchidos, a distinção entre as bandas de valência e de condução é mal definida, e muito pouca energia é necessária para mover alguns elétrons para níveis mais elevados de energia dentro da banda. Como resultado, elétrons são então livres para se mover ao longo do cristal, assim como as **cavidades** (ausência de elétrons) deixadas para trás na parte ocupada da banda. Esses materiais são **condutores** de eletricidade, porque os elétrons e as cavidades são livres para se mover. Eles também são geralmente bons condutores de calor, porque os elétrons são livres para se mover dentro do cristal e transmitir energia. Em conformidade com as regras usuais de elétrons ocupando os níveis de energia mais baixos, as cavidades tendem a estar em níveis superiores dentro de uma faixa. As estruturas das bandas de isolantes e condutores são mostradas na **Figura 7.14**. Compatível com a teoria dos orbitais moleculares, é adequado imaginar os elétrons como sendo deslocalizados dentro dessas bandas.

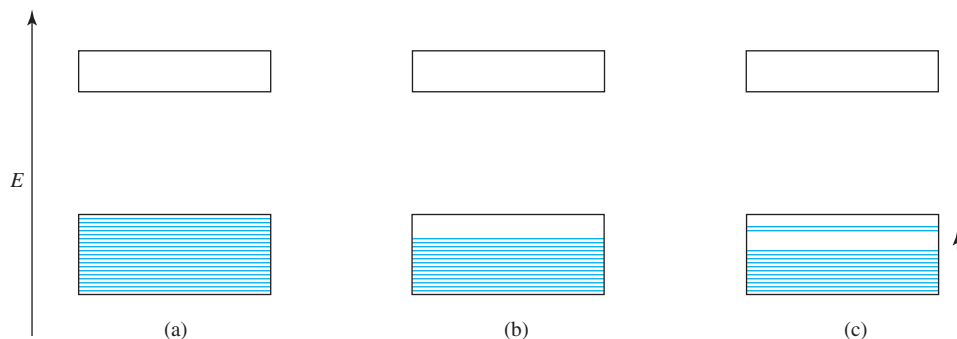
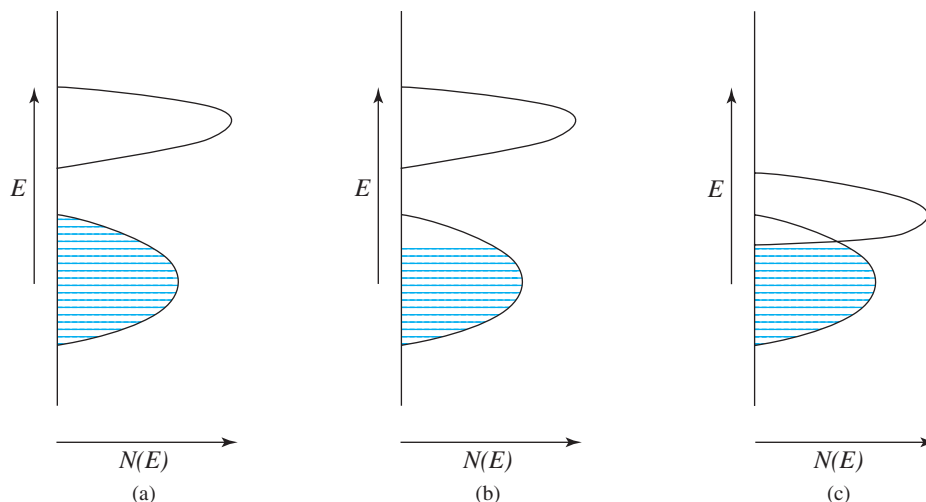


FIGURA 7.14 Estrutura de banda de isolantes e condutores. (a) Isolante. (b) Metal sem tensão aplicada. (c) Metal com elétrons excitados pela tensão aplicada.

FIGURA 7.15 Bandas de energia e densidade dos estados. (a) Um isolante com uma banda de valência preenchida. (b) Um metal com uma banda de valência parcialmente preenchida e uma banda vazia separada. (c) Um metal com sobreposição de bandas causada por energias semelhantes dos orbitais atômicos iniciais.



A concentração dos níveis de energia dentro das bandas é descrita como a **densidade dos estados**, $N(E)$, na verdade, determinado por um pequeno incremento de energia, dE . A **Figura 7.15** mostra três exemplos, dois com bandas distintamente separadas e um com sobreposição de bandas. As partes sombreadas das bandas são ocupadas, e as porções claras estão vazias. A figura mostra (a) um isolante com uma banda de valência preenchida e (b) um metal em que a banda de valência está parcialmente preenchida. Quando um potencial elétrico é aplicado, alguns dos elétrons podem se mover para energias ligeiramente maiores, deixando vacâncias ou cavidades na parte inferior da banda (c). Os elétrons na parte superior da porção preenchida podem, então, mover-se em uma direção, e as cavidades podem mover-se na outra, conduzindo eletricidade. Na verdade, as cavidades parecem se mover porque um elétron movendo-se para preencher um orifício cria outro em sua antiga localização.

EXERCÍCIO 7.5

Hoffmann utiliza uma cadeia linear de átomos de hidrogênio como um modelo de partida para a explicação da teoria de banda. Usando uma cadeia de oito átomos de hidrogênio, esboce as relações de fase (sinais positivos e negativos) de todos os orbitais moleculares que possam ser formados. Esses orbitais, ligantes na parte inferior e antiligantes na parte superior, formam uma banda.

A condutância dos metais diminui com o aumento da temperatura, porque o crescente movimento vibracional dos átomos interfere com o movimento dos elétrons e aumenta a resistência ao fluxo de elétrons. A alta condutância (baixa resistência) em geral e a diminuição da condutância com o aumento da temperatura, são características dos metais. Alguns elementos têm bandas que são completamente preenchidas ou completamente vazias, mas diferem dos isolantes por terem as bandas de energia muito próximas (aproximadamente 2 eV ou menos). Silício e germânio são exemplos: suas estruturas cristalinas como a do diamante têm ligações que são mais próximas de covalentes comuns, com quatro ligações para cada átomo. Em temperaturas muito baixas, são isolantes, mas a banda de condução é muito próxima da banda de valência em termos de energia. Em temperaturas mais altas, quando um potencial passa através do cristal, alguns elétrons podem saltar para a banda de condução com maior energia (vazio), como na **Figura 7.16(a)**. Esses elétrons são então livres para se mover através do cristal. Os vazios, ou cavidades, deixados na banda de energia mais baixa também podem se mover a medida que os elétrons se movem para elas. Dessa forma, uma pequena quantidade de corrente pode fluir. Quando a temperatura é elevada, mais elétrons são excitados na faixa superior, mais cavidades são criadas na banda inferior e a condutância *aumenta* (diminui a resistência). Essa é a característica distintiva dos semicondutores. Eles têm condutividade muito mais elevada do que os isolantes e condutividade muito menor do que os condutores.

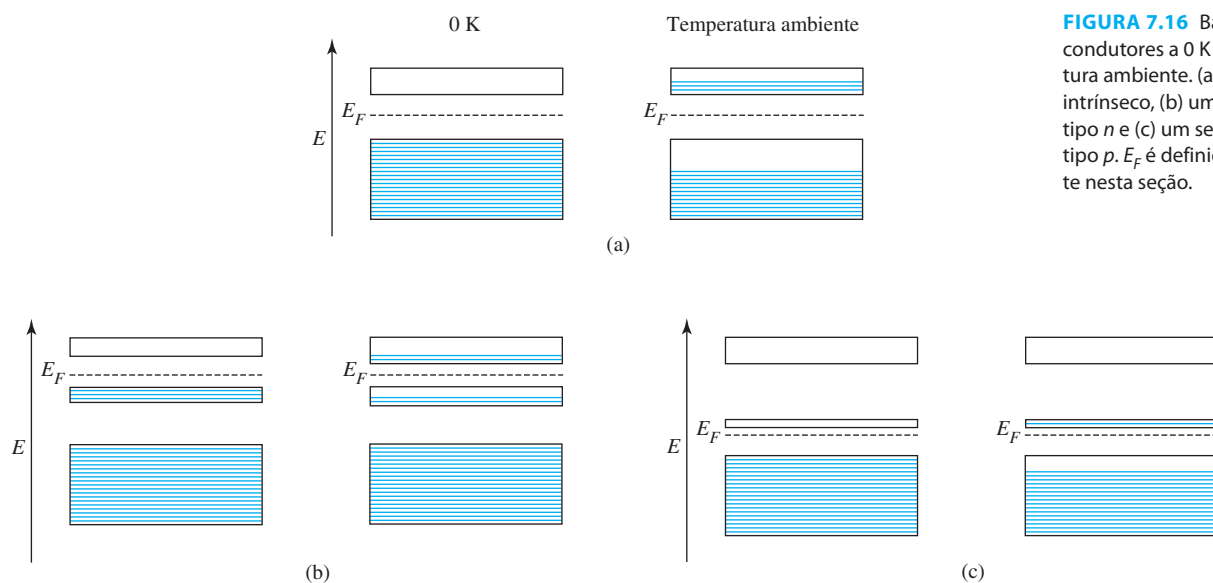


FIGURA 7.16 Bandas de semicondutores a 0 K e em temperatura ambiente. (a) Semicondutor intrínseco, (b) um semicondutor tipo *n* e (c) um semicondutor tipo *p*. E_F é definido mais adiante nesta seção.

É possível ajustar as propriedades dos semicondutores dentro de limites muito próximos. Modificações sutis para um semicondutor podem alterar o fluxo de elétrons pela aplicação de uma voltagem específica. O campo da eletrônica do estado sólido (transistores e circuitos integrados) depende desses fenômenos. Silício e germânio são **semicondutores intrínsecos**, porque esses elementos puros têm propriedades semicondutoras. Compostos moleculares e não moleculares podem ser semicondutores. Uma pequena lista de alguns dos compostos não moleculares e suas lacunas de banda é apresentada na **Tabela 7.3**. Alguns elementos que não são semicondutores no estado puro podem ser modificados pela adição de uma pequena quantidade de outro elemento

TABELA 7.3 Semicondutores

Material	Lacuna de banda de temperatura ambiente mínima (eV)
Elementar	
Si	1,110
Ge	0,664
α -Sn	0,08
Compostos dos grupos 13-15	
GaP	2,272
GaAs	1,441
GaSb	0,70
InP	1,34
InAs	0,356
InSb	0,180
Compostos dos grupos 12-16	
ZnS	3,80
ZnSe	2,713
ZnTe	2,26
CdS	2,485
CsSe	1,751
CdTe	1,43

Dados de: W. M. Haynes, editor-in-chief, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 92nd ed., versão eletrônica, CRC Press, 2012, p. 12–90.

com níveis de energia próximos do hospedeiro, tornando-se **semicondutores dopados**. *Doping* pode ser pensado como a substituição de alguns átomos do elemento original por átomos tendo mais ou menos elétrons. Se o material adicionado tem mais elétrons no nível de valência que o material de origem, o resultado é um **semicondutor de tipo n** (n refere-se a elétrons negativos, acrescentados), mostrado na Figura 7.16(b). O fósforo é um exemplo em um hospedeiro de silício, com cinco elétrons de valência, em comparação com os quatro do silício. Esses elétrons têm energias apenas um pouco menores do que a banda de condução de silício. Com a adição de uma pequena quantidade de energia, os elétrons deste nível de energia adicional podem pular para a banda vazia do material hospedeiro, resultando em maior condutância.

Se o material adicionado tem menos elétrons de valência que o hospedeiro, ele adiciona cavidades positivas e o resultado é um **semicondutor tipo p** , mostrado na Figura 7.16(c). O alumínio é um dopante tipo p em um hospedeiro de silício, com três elétrons em vez de quatro em uma banda muito próxima em energia da banda de valência do silício. A adição de uma pequena quantidade de energia impulsiona os elétrons da banda de valência hospedeira para esse novo nível e gera mais cavidades na banda de valência do hospedeiro, aumentando, assim, a condutância. Com dopagem cuidadosa, a condutância pode ser adaptada cuidadosamente às necessidades. Camadas de semicondutores intrínsecos, tipo n e tipo p , com materiais isolantes, são usadas para criar os circuitos integrados que são essenciais para a indústria eletrônica. Ajustando a tensão aplicada às junções entre as diferentes camadas controla-se a condutância através do dispositivo.

O número de elétrons capazes de saltar entre a banda de valência e a banda de condução depende da temperatura e a diferença de energia entre as duas bandas. Em um semicondutor intrínseco, o **nível de Fermi** (E_F , Figura 7.16), a energia na qual um elétron é igualmente suscetível de estar em cada um dos dois níveis, fica próximo do meio da lacuna da banda. A adição de um dopante tipo n eleva o nível de Fermi para perto do meio da lacuna entre a nova banda e a banda de condução do hospedeiro. A adição de um dopante tipo p reduz o nível de Fermi para um ponto próximo do meio da lacuna de banda entre a nova banda de condução e a banda de valência do hospedeiro.

7.3.1 Diodos, o efeito fotovoltaico e os diodos emissores de luz

Colocar camadas de semicondutores tipo p e tipo n juntas cria uma junção p - n . Alguns dos elétrons na banda de condução do material tipo n podem migrar para a banda de valência do material tipo p , deixando o tipo n carregado positivamente e o tipo p com carga negativa. Um equilíbrio é estabelecido rapidamente, porque as forças eletrostáticas são grandes demais para permitir o acúmulo de muita carga. A separação das cargas então impede a transferência de mais elétrons. Neste ponto, os níveis de Fermi estão na mesma energia, conforme mostrado na Figura 7.17. A lacuna da banda permanece a mesma em ambas as camadas, com os níveis de energia da camada tipo n rebaixados pelo acúmulo de carga positiva. Se um potencial negativo for aplicado ao lado tipo n da junção e um potencial positivo for aplicado ao lado tipo p , é chamado de “*forward bias*” polo direto. Os elétrons em excesso elevam o nível da banda de condução do tipo n e então tem energia suficiente para se mover para o lado tipo p . As cavidades se movem em direção à junção

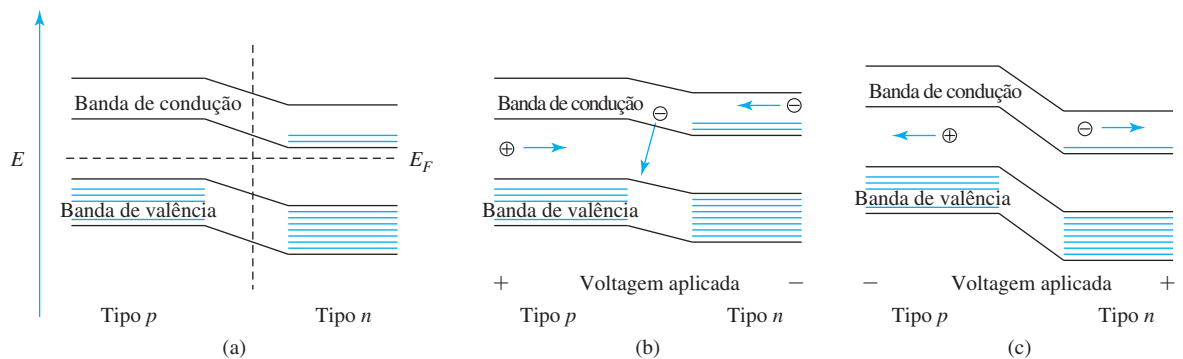


FIGURA 7.17 Diagrama da banda de energia de uma junção p - n . (a) No estado de equilíbrio, os dois níveis de Fermi têm a mesma energia, mudando dos níveis de Fermi tipo n puro ou tipo p , porque alguns elétrons podem se mover através do limite (linha tracejada vertical). (b) Com tendência anterior, a corrente flui facilmente. (c) Com tendência reversa, muito pouca corrente flui.

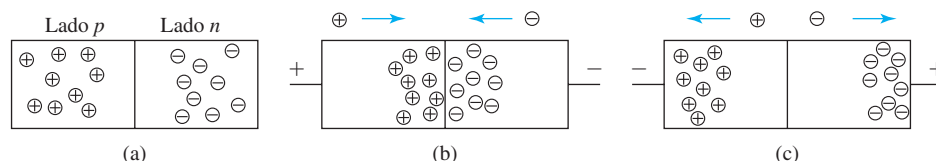


FIGURA 7.18 Comportamento do diodo. (a) Sem tensão aplicada, sem corrente fluindo e algumas cargas são neutralizadas perto da junção por transferência de elétrons. (b) Tendência anterior: corrente flui prontamente, com cavidades e elétrons combinando-se na junção. (c) Tendência reversa: corrente muito pequena pode fluir, porque as cavidades e os elétrons se afastam uns dos outros.

da esquerda, os elétrons se movem em direção à junção da direita, cancelando um ao outro na junção, e a corrente pode fluir facilmente. Se o potencial for invertido (polarização reversa), a energia dos níveis tipo n é reduzida em comparação com os níveis tipo p , as cavidades e elétrons se afastam da junção e passa muito pouca corrente. Esta é a descrição de um **diodo**, que permite que a corrente flua facilmente em uma direção, mas tem uma alta resistência ao fluxo de corrente no sentido oposto, como na **Figura 7.18**.

Uma junção desse tipo pode ser usada como um interruptor fotossensível. Com uma polarização reversa aplicada (elétrons extras fornecidos para o lado p), nenhuma corrente passaria, conforme descrito para os diodos. No entanto, se a diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução de um semiconductor for pequena o suficiente, a luz de comprimentos de onda visíveis terá energia suficiente para elevar elétrons da banda de valência para a banda de condução, como mostrado na **Figura 7.19**. A luz incidindo sobre a junção aumenta o número de elétrons na banda de condução e o número de cavidades na banda de valência, permitindo que a corrente flua apesar da polarização reversa. Tal junção atua como um interruptor fotoelétrico, passando corrente quando a luz se acende.

Se nenhuma tensão externa for aplicada, e se a lacuna tiver a energia apropriada, a luz incidindo sobre a junção pode aumentar a transferência de elétrons do material tipo p para a banda de condução do material tipo n . Se as conexões externas forem feitas para as duas camadas, a corrente pode fluir através do circuito externo. As **células fotovoltaicas** desse tipo são comumente usadas em calculadoras e outros dispositivos “solares” – por exemplo, telefones de emergência e iluminação de baixo consumo de energia – e cada vez mais estão sendo usados para gerar eletricidade para uso doméstico e comercial.

Uma junção diretamente polarizada pode reverter este processo e emitir luz como um **diodo emissor de luz (LED)**. A corrente é levada pelas cavidades no lado tipo p e os elétrons no lado tipo n . Quando os elétrons se movem da camada tipo n para a camada tipo p , se recombinam com as cavidades. Se a mudança de energia resultante for de certa magnitude, pode ser liberada como luz visível (luminescência), e resulta em um LED. Na prática, $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$ com $x = 0,40$ a $1,00$ pode ser usado para LEDs que emitem luz vermelha (lacuna de energia de $1,88$ eV), para luz verde ($2,27$ eV). A energia da luz emitida pode ser alterada, ajustando-se a composição do material. GaAs tem uma lacuna de energia de $1,441$ eV; GaP tem uma lacuna de banda de $2,272$ eV. A lacuna de banda aumenta progressivamente conforme a fração de fósforo é aumentada, com uma mudança abrupta de inclinação em $x = 0,45$, onde há uma mudança de uma lacuna de banda direta para uma lacuna indireta.⁵ Em materiais ricos em arsênio, os elétrons passam diretamente através da lacuna de energia para as cavidades do nível inferior (uma lacuna de banda direta), e a luz é emitida com alta eficiência. Em materiais ricos em fósforo, este processo deve ser acompanhado por uma mudança na energia vibracional do cristal (uma lacuna de banda indireta). Esse processo indireto é menos eficiente e requer a adição de um dopante para dar emissão eficiente pelo relaxamento dessas regras. Esses materiais também têm emissões e espectros de absorção mais complexos devido à adição do dopante, em contraste com os materiais ricos em arsênio, que têm espectros com uma banda simples. A eficiência de emissão também é melhorada para ambos os tipos a baixas temperaturas, nas quais a intensidade das vibrações é reduzida. Comportamento semelhante é observado nos LEDs de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. As bandas de emissão (de 840 nm para $x = 0,05$ até 625 nm para $x = 0,35$) desviam para comprimentos de onda mais curtos e muito maior intensidade, sob refrigeração à temperatura do nitrogênio líquido (77 K).

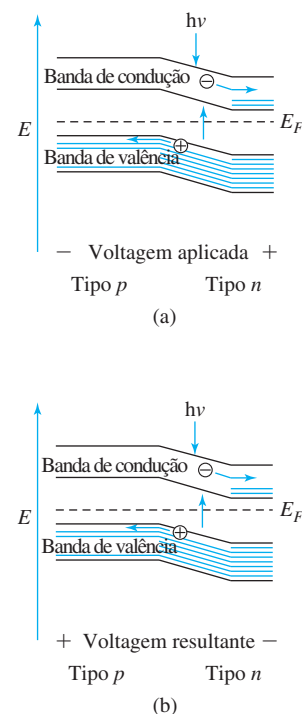


FIGURA 7.19 O efeito fotovoltaico. (a) Como um interruptor fotoativado. (b) Gerando eletricidade. A luz promove elétrons para a banda de condução na junção.

Adicionando-se uma terceira camada com uma lacuna maior e dando ao dispositivo exatamente as dimensões corretas altera-se o comportamento de um LED em um *laser* de estado sólido. Uma combinação comumente usada é: arsenieto de gálio dopado para fornecer uma camada tipo *n*, uma camada tipo *p*, e então uma maior lacuna de banda em uma camada de tipo *p*, com Al adicionado ao GaAs. O comportamento geral é o mesmo que o do LED, com *forward bias* na junção, produzindo luminescência. A maior lacuna de banda adicionada à camada tipo *p* impede que os elétrons se movam para fora da camada média tipo *p*. Se o comprimento do dispositivo for exatamente um número semi-inteiro de comprimentos de onda da luz emitida, os fótons liberados pela recombinação de elétrons e cavidades são refletidos pelas bordas e estimulam a liberação de mais fótons em fase com os primeiros. O resultado final é um grande aumento no número de fótons e uma direção específica para o seu lançamento em um feixe de *laser*. O *laser* de luz vermelha comumente visto e usado para ponteiros e em *scanners* de supermercado usa esse fenômeno.

7.3.2 Pontos quânticos

Se amostras de semicondutores são preparadas em tamanhos cada vez menores, em algum momento as propriedades de massa da amostra deixarão de mostrar um *continuum* de estados, conforme descrito nas seções anteriores, mas começarão a exibir estados de energia quantizada. O caso limitante seria uma única molécula com seus orbitais moleculares. Isso é chamado *efeito de confinamento quântico* e resulta em partículas muito pequenas, apresentando uma estrutura de nível de energia isolado, em vez de um *continuum*. Nanopartículas mostrando este efeito que possuem diâmetros menores do que aproximadamente 10 nm são frequentemente chamadas de **pontos quânticos**; devido ao seu tamanho, e se comportam de maneira diferente dos sólidos como um todo.

Os espaçamentos do nível de energia dos pontos quânticos estão relacionados ao seu tamanho. Experimentos mostraram que a diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução aumenta à medida que o tamanho da partícula fica menor, e o volume do semicondutor torna-se menor com uma única molécula. Consequentemente, para partículas menores, mais energia é necessária para a excitação e, da mesma forma, mais energia é emitida quando os elétrons retornam para a banda de valência. Mais especificamente, quando um elétron é excitado, deixa um buraco na banda de valência. Essa combinação de elétron-buraco excitado é chamada *exciton*, e tem uma energia ligeiramente menor do que a energia mais baixa da banda de condução. O decaimento do *exciton* para a banda de valência provoca foto-emissão de uma energia específica. Como o espaçamento do nível de energia é uma função do tamanho das nanopartículas, é possível aproveitar esse efeito para preparar as partículas que têm a capacidade de emitir radiação eletromagnética das energias específicas (quantizadas), por exemplo, onde a luz de uma cor específica é necessária.

A relação entre o tamanho dos pontos quânticos e seus espectros de emissão eletrônicos foi demonstrada elegantemente para nanocristais de seleneto de zinco,⁶ sulfeto de cádmio,⁷ fosfeto de índio⁸ e arseneto de índio.⁷ Os máximos de emissão de pontos quânticos CdS, InP e InAs (**Tabela 7.4**) fornecem um excelente exemplo de como essas máximas dependem tanto da composição quanto do tamanho do nanocristal. Para cada formulação de ponto quântico, a medida que o nanocristal aumenta de tamanho, a lacuna de banda fica menor, e a emissão máxima move-se para o comprimento de onda maior (menor energia), compatível com o espaçamento do nível de energia mais próximo à medida que aumenta o tamanho da partícula. Esses pontos quânticos emitem dentro de regiões únicas em todo o espectro visível e no infravermelho.

Um esforço considerável foi dedicado ao desenvolvimento de processos para a preparação de pontos quânticos de formas e tamanhos consistentes e reprodutíveis e usando materiais diferentes para propriedades óticas ideais.⁹ Por exemplo, pontos quânticos de ZnSe emitem luz violeta e UV, PbS na faixa próxima do infravermelho e visível e CdSe em toda a faixa de luz visível. Um desafio associado com os pontos quânticos é sua tendência a “piscar”, não emitindo luz continuamente, apesar de ser excitado continuamente. Este fenômeno de “piscar” reduz a utilidade desses nanocristais semicondutores e pesquisas estão em andamento procurando determinar a origem do “piscar”, com a esperança de preparar racionalmente pontos quânticos que

TABELA 7.4 Comprimento de onda de emissão do ponto quântico como uma função da composição e do tamanho do nanocristal

Diâmetro do ponto quântico (nm)	Comprimento de onda de emissão máxima (nm)
CdS	
2,1	484
2,4	516
3,1	550
3,6	576
4,6	606
InP	
3,0	660
3,5	672
4,6	731
InAs	
2,8	905
3,6	1004
4,6	1132
6,0	1333

Dados CdS e InAs de X. Peng, J. Wickham, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 5343. Dados InP de A. A. Guzeliian, J. E. B. Katari, A. V. Kadavanich, U. Banin, K. Hamad, E. Juban, A. P. Alivisatos, R. H. Wolters, C. C. Arnold, J. R. Heath, *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 7212.

não apresentem flutuações de emissão espontânea. Uma técnica espectroeletróquímica revelou dois mecanismos responsáveis por “piscar” nos pontos quânticos de CdSe.¹⁰ Em um mecanismo, a energia emitida por um ponto quântico excitado como um fóton às vezes pode ser transferida para um elétron que é emitido posteriormente (emissão de elétrons *auger*, uma via de decaimento de *exiton* não radioativo). O elétron emitido torna o ponto quântico como “escuro”, causando o aparente “piscar” mesmo que o ponto quântico ainda esteja relaxando. O segundo mecanismo, e o mais prevalente, é devido a *armadilhas de elétrons de superfície*, essencialmente orbitais de superfície “balançando” de átomos com número de coordenação reduzido, que podem interceptar os elétrons e provocar decaimento não radioativo. Nanocristais semicondutores mistos CdSe/ZnSe com um gradiente de composição do núcleo para a superfície externa não piscam, mas emitem fótons em vários comprimentos de onda.¹¹ Explorar a correlação entre a composição do ponto quântico e o comportamento espectral é uma área de pesquisa ativa.

Inúmeras aplicações de pontos quânticos têm sido propostas, por exemplo, a conversão de energia solar em eletricidade, em processamento e gravação de dados e em uma variedade de usos como biosensores. Entre as aplicações médicas incluem-se o rastreamento de captação de nanopartículas de diferentes tamanhos por tumores, para investigar se existe um tamanho ideal para a administração de medicamentos,¹² e a marcação de proteínas da superfície celular para rastrear seus movimentos dentro das membranas da célula.¹³ Como muitas nanopartículas são potencialmente tóxicas, esforços também foram dirigidos para revesti-las, para reduzir potenciais efeitos médicos e ambientais.¹⁴ Um dos impactos potenciais mais amplos da tecnologia de pontos quânticos pode ser no contexto da iluminação altamente eficiente. Atualmente os LEDs têm uma grande variedade de usos – automóveis, monitores de vídeo, sensores, sinais de trânsito – mas emitem luz de um espectro estreito demais para ser atraente como substitutos gerais de alta eficiência à iluminação incandescente e fluorescente. Além disso, os LEDs continuam caros. O acoplamento de LEDs com pontos quânticos, talvez em tintas que usem uma variedade de tamanhos de partículas para uma gama de cores de emissão, pode fornecer um caminho para a iluminação mais eficiente e mais branca em estado sólido para uso geral.¹⁵ Além disso, métodos de preparação de LEDs com pontos quânticos inorgânicos multicoloridos para monitores digitais em dispositivos eletrônicos têm se mostrado promissores no desenvolvimento de telas que podem ser mais robustas do que os sistemas orgânicos.¹⁶

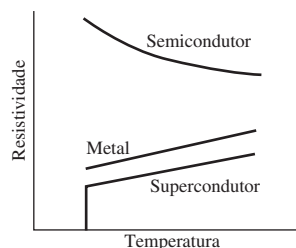


FIGURA 7.20 Dependência da temperatura da resistividade em semicondutores, metais e supercondutores.

7.4 Supercondutividade

A condutividade de alguns metais muda abruptamente perto de temperaturas do hélio líquido (frequentemente abaixo de 10 K), como na **Figura 7.20**, e tornam-se **supercondutores**, efeito descoberto por Kammerling Onnes, em 1911¹⁷, enquanto estudava o mercúrio, à temperatura do hélio líquido. Nesse estado, esses metais não oferecem resistência ao fluxo de elétrons, e as correntes que começam em uma alça continuarão a fluir indefinidamente – por várias décadas pelo menos – sem mudança significativa. Os elementos chumbo, nióbio e estanho são outros metais que exibem supercondutividade a temperaturas perto do zero absoluto. Para os químicos, um dos usos mais comuns desse efeito é em ímãs supercondutores usados em instrumentos de ressonância magnética nuclear, nos quais ela permite a geração de campos magnéticos muito maiores do que podem ser obtidos com eletroímãs comuns.

7.4.1 Ligas supercondutoras de baixa temperatura

Alguns dos materiais supercondutores mais comuns são as ligas de nióbio, particularmente as ligas Nb–Ti, que podem ser trefiladas e manipuladas com relativa facilidade. Esses supercondutores tipo I têm a propriedade adicional de expulsar todos os fluxos magnéticos quando resfriados abaixo da **temperatura crítica**, T_c . Essa mudança abrupta é o chamado *efeito Meissner*. Prevalece até que o campo magnético atinja um valor crítico, H_c , no qual o campo aplicado destrói a supercondutividade. Essa variação dependente da temperatura, assim como entre a condução normal e o supercondutor, também é repentina em vez de gradual. O T_c mais alto encontrado para ligas de nióbio é 23,3 K para Nb₃Ge.¹⁸

Os supercondutores tipo II têm uma dependência de campo mais complicada. Abaixo de uma determinada temperatura crítica excluem completamente o campo magnético. Entre essa primeira temperatura crítica e a segunda temperatura crítica, eles permitem a penetração parcial pelo campo. Acima dessa segunda temperatura crítica, perdem sua supercondutividade e exibem o comportamento normal de condutância. Na região de temperatura intermediária, esses materiais parecem ter uma mistura de regiões supercondutoras e normais.

O efeito Meissner tem sido explorado para uso prático em muitas áreas, incluindo levitação magnética de trens, embora outros efeitos eletromagnéticos atualmente estejam sendo usados para isso. Uma demonstração comum é resfriar um pequeno pedaço de material supercondutor abaixo de sua temperatura crítica e em seguida, colocar um pequeno ímã acima dele. O ímã é suspenso acima do supercondutor, porque o supercondutor repele o fluxo magnético do ímã. Enquanto o supercondutor permanecer abaixo de sua temperatura crítica, ele expelirá o fluxo magnético de seu interior e manterá o ímã a uma distância.

A demonstração de levitação só funciona com supercondutores tipo II, porque as linhas de campo magnético que penetram no supercondutor resistem ao movimento lateral e permitem o equilíbrio de repulsão magnética e gravitação de modo que o ímã possa “flutuar” acima do supercondutor. Com supercondutores Tipo I, as linhas de campo magnético não podem penetrar no supercondutor e, como não há nenhuma resistência ao movimento lateral, o ímã não permanecerá estacionário sobre o supercondutor.

Os materiais usados nas bobinas de magnetos supercondutores frequentemente são misturas de Nb–Ti–Cu ou Nb₃Sn–Cu, proporcionando um equilíbrio entre a T_c , que é de cerca de 10 K para estes materiais e a ductilidade para facilitar a formação de fio.

Os magnetos supercondutores permitem que correntes muito altas fluam sem mudança, indefinidamente, desde que o ímã seja mantido frio o suficiente. Na prática, um frasco Dewar externo contendo nitrogênio líquido (ponto de ebulição 77,3 K) reduz a ebulição do hélio líquido (ponto de ebulição 4,23 K) do frasco de Dewar interno que circunda as bobinas magnéticas. Uma fonte de eletricidade está ligada ao ímã, e a corrente elétrica é fornecida para levá-lo para o campo apropriado. Quando a eletricidade é removida, a corrente flui continuamente, mantendo o campo magnético.

Um dos principais objetivos da pesquisa com supercondutores é encontrar um material supercondutor em temperaturas mais altas, para remover a necessidade de usar hélio líquido e nitrogênio líquido para resfriamento.

7.4.2 A teoria da supercondutividade (pares de Cooper)

No final da década de 1950, mais de quarenta anos após sua descoberta, Bardeen, Cooper e Schrieffer¹⁹ (BCS) forneceram uma teoria para explicar a supercondutividade. Sua teoria BCS postulava que os elétrons viajam através de um material em pares, apesar de sua mútua repulsão eletrostática, desde que os dois tenham *spins* opostos. A formação desses *pares de Cooper* é assistida por pequenas vibrações dos átomos na rede. À medida que um elétron passa, os próximos átomos carregados positivamente são tracionados muito ligeiramente em direção a ele. Isto aumenta a densidade de carga positiva, que atrai o segundo elétron. Este efeito, em seguida, continua através do cristal, em uma maneira um tanto semelhante a uma multidão de torcedores fazendo a “ola”. A atração entre os dois elétrons é pequena e eles frequentemente mudam de parceiros, mas o efeito geral é de que a rede os ajuda em seu trajeto, em vez de interferir, como é o caso com a condutividade metálica. Se a temperatura estiver acima de T_c , o movimento térmico dos átomos é suficiente para superar a ligeira atração entre os elétrons e a supercondutividade cessa.

7.4.3 Supercondutores de alta temperatura: $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ e compostos relacionados

Em 1986, Bednorz e Müller descobriram que o óxido cerâmico La_2CuO_4 era supercondutor acima de 30 K quando dopado com Ba, Sr ou Ca para formar compostos tais como $(\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x)\text{CuO}_4$.²⁰ A detecção seminal de que os cupratos poderiam exibir supercondutividade estimulou intensa pesquisa nesta área. Em 1987, foi descoberto que o $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ tinha T_c ainda maior, 93 K, um achado que foi particularmente inovador, porque o nitrogênio líquido relativamente barato (que ferve a 77 K) pode ser usado para alcançar esta temperatura.²¹ Este material, chamado de 1-2-3 por causa da estequiometria dos metais contidos, é um supercondutor de Tipo II, que repele o fluxo magnético em campos baixos, mas permite que algumas linhas de campo magnético entrem em campos mais altos, consequentemente, deixa de ser supercondutor em campos altos. Uma série de outros compostos similares foram preparados e descobriu-se que eram supercondutores nestas ou até mesmo em temperaturas superiores. Estes supercondutores de alta temperatura são de grande interesse prático, porque permitem a refrigeração com nitrogênio líquido, em vez de hélio líquido, um líquido de refrigeração muito mais caro. No entanto, a natureza cerâmica desses materiais torna-os mais difíceis de trabalhar do que os metais. Eles são frágeis e não podem ser trefilados, tornando sua fabricação mais problemática. Os pesquisadores estão trabalhando para superar esses obstáculos, modificando as fórmulas ou depositando os materiais sobre um substrato flexível. O recorde atual é uma temperatura crítica de 164 K para $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8-\delta}$ sob pressão.²²

As estruturas de todos os supercondutores cupratos de alta temperatura estão relacionadas, a maioria com planos e cadeias de óxido de cobre, como mostrado na Figura 7.21. No $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, estas são empilhadas com unidades piramidais quadradas, quadradas planares e quadradas piramidais invertidas. Em uma estrutura tetragonal relacionada, os átomos de oxigênio dos planos superior e inferior na Figura 7.21 são dispersos aleatoriamente nas quatro bordas equivalentes do plano. O material resultante não é supercondutor. As estruturas com deficiência de oxigênio são também possíveis e são supercondutoras até cerca de $\delta = 0,65$. Os materiais mais próximos da fórmula $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ não são supercondutores.

A descoberta de materiais supercondutores não contendo óxido de cobre é uma área de intensa pesquisa. Foi descoberto em 2001 que o notavelmente simples MgB_2 é um supercondutor com T_c de 39 K,²³ mas ele parece ser uma anomalia. Outros supercondutores com composições relacionadas não foram relatados. Embora não fosse previsto que o ferro magnético permita a supercondutividade, o arsenieto de ferro das terras raras LaOFeAs , dopado com íons de flúor, contrariou essa expectativa, com T_c de 26 K.²⁴ Acredita-se que a dopagem estratégica de flúor para óxido facilite a transferência de elétrons na camada ferro-arsênio para permitir a alta condutividade. Esta descoberta por acaso tem estimulado a exploração dos chamados supercondutores *não convencionais*, com base em um motivo de estado sólido estrutural semelhante da LaOFeAs , com metais de transição, dispostos em uma rede quadrada com cada metal coordenado tetraedricamente.²⁵

A compreensão da supercondutividade em supercondutores de alta temperatura está incompleta, mas, nesse ponto, uma extensão da teoria BCS parece se encaixar muito dos dados

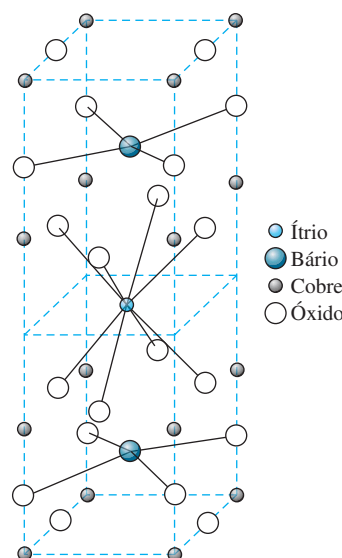


FIGURA 7.21 Célula unitária de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ortorrômbico. O átomo de ítrio no meio é um plano de reflexão.

conhecidos. O mecanismo de emparelhamento de elétrons e os detalhes do comportamento dos pares de elétrons são menos claros. Espera-se que a descoberta de novas famílias de materiais supercondutores (como os arsenetos de ferro-terras raras) leve a uma maior compreensão conceitual deste fenômeno e permita o desenvolvimento mais racional destes materiais. A esse respeito, foi relatada uma correlação útil entre a constante da rede do eixo a e a T_c em supercondutores FeAs .^{VI}

7.5 Ligação em cristais iônicos

O modelo mais simples de ligação em cristais iônicos é de íons de esfera dura mantidos juntos por forças puramente eletrostáticas. Este modelo é simplificado, mesmo para compostos como NaCl que são de caráter fortemente iônico. O desvio desse modelo simples levanta perguntas difíceis sobre os tamanhos dos íons. Por exemplo, o raio de Pauling do Li^+ é de 60 pm e o raio do cristal dado por Shannon (Apêndice B-1) para o Li^+ em uma estrutura hexacoordenada é 90 pm. O último valor é muito mais próximo à posição de densidade de elétrons mínima entre íons, determinada por cristalografia de raios X. Li^+ pentacoordenada tem um raio de 73 pm e as estimativas feitas por Goldschmidt e Ladd giram em torno de 73 e 90 pm.²⁶ O compartilhamento de elétrons ou a transferência de carga do ânion para o cátion varia de uma pequena porcentagem em NaCl a até 0,33 elétron por átomo em LiI . Cada conjunto de raios é autoconsistente, mas misturando-se alguns raios de um conjunto com alguns de outro não funciona.

Algumas das estruturas mostradas anteriormente neste capítulo (Figuras 7.7 a 7.11) são dadas como se os componentes fossem íons simples, mesmo que a ligação seja fortemente covalente. Em qualquer destas estruturas, essa ambiguidade deve ser lembrada. As estruturas da banda descritas anteriormente são muito mais completas em suas descrições da ligação. Hoffmann²⁷ descreveu as bandas em sulfato de vanádio, um exemplo da estrutura de NiAs . O cristal possui camadas que podem ser descritas como ABACA na célula unitária hexagonal, com as camadas A idênticas de um arranjo hexagonal de átomos de V e as camadas de B e C, compostas de átomos de S nos prismas trigonais alternados formados pelo metal (Figura 7.22). Nessa estrutura, ambos os átomos são hexacoordenados, com átomos de V coordenados octaédricamente para átomos de S e átomos de S em um prisma trigonal de átomos de V. Hoffmann analisou a estrutura de banda muito complexa derivada desse arranjo de átomos em termos de componentes menores do cristal.

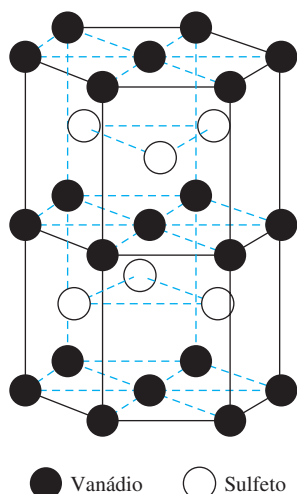


FIGURA 7.22 Estrutura do sulfeto de vanádio.

^{VI} Figura 3 em Shirage, P. M.; Kikou, K.; Lee, C.-H.; Kito, H.; Eisaki, H.; Iyo, A., *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 9630 fornece esse gráfico e define a constante de rede do eixo a para esses materiais.

Hoffmann também demonstrou que as contribuições para a densidade dos estados de orbitais específicos podem ser calculadas.²⁸ No rutilo, TiO_2 , pode-se observar uma clara separação entre a contribuição do orbital d para o desdobramento t_{2g} e e_g , como previsto pela teoria do campo ligante (Capítulo 10).

7.6 Imperfeições em sólidos

Na prática, todos os cristais têm imperfeições. Se uma substância cristaliza-se rapidamente, é provável que tenha muito mais imperfeições, porque o crescimento de cristal começa em muitos locais quase simultaneamente. Cada pequeno cristalito cresce até que toque em seus vizinhos. As fronteiras entre esses pequenos cristalitos são chamadas *limites de grão*, que podem ser vistos no exame microscópico de uma superfície polida. O crescimento lento do cristal reduz o número de limites de grão, porque o crescimento do cristal começa a partir de um número menor de sítios. No entanto, mesmo se um cristal parece ser perfeito, provavelmente terá imperfeições em nível atômico, causadas por impurezas no material, ou por deslocamentos dentro do retículo.

Vazios e autointerstícios

Vazios são átomos faltantes e são os defeitos mais simples. Como as temperaturas mais altas aumentam o movimento vibracional e expandem um cristal, mais vazios são formados em temperaturas mais altas. No entanto, mesmo perto do ponto de fusão, o número de vazios é pequeno em relação ao número total de átomos – da ordem de 1 em 10000. O efeito de um vazio no resto da rede é pequeno, porque é um defeito localizado, e o restante da rede permanece inalterado. Autointerstícios são átomos deslocados de seu local normal que aparecem em um dos interstícios^{VII} na rede. Aqui, a distorção se espalha pelo menos em algumas camadas do cristal, porque os átomos são muito maiores do que o espaço disponível. Na maioria dos casos, o número desses defeitos é muito menor do que o número de vazios.

Substituições

A substituição de um átomo por outro é um fenômeno comum. Essas misturas também são chamadas de *soluções sólidas*. Por exemplo, átomos de níquel e cobre têm tamanhos e eletro-negatividades semelhantes e formam as mesmas estruturas cristalinas cúbicas de face centrada (cfc). As misturas dos dois são estáveis em qualquer proporção, com arranjo aleatório dos átomos nas ligas. Outras combinações que podem trabalhar bem têm um átomo muito pequeno em uma rede de átomos maiores. Neste caso, o pequeno átomo ocupa um dos interstícios na estrutura maior, com pequeno efeito sobre o resto da rede, mas potencialmente grandes efeitos sobre o comportamento da mistura.

Se os átomos de impureza forem maiores do que as cavidades, ocorrem rachaduras da rede, e uma nova fase sólida pode ser formada.

Deslocamentos

Deslocamentos de borda resultam quando átomos em uma camada não se encaixam precisamente com a do próximo. Como resultado, as distâncias entre os átomos deslocados e os átomos em fileiras adjacentes são maiores do que as habituais, e os ângulos entre os átomos são distorcidos para um número de linhas em ambos os lados do deslocamento. Um deslocamento em espiral é aquele que tem parte de uma camada deslocada em uma fração de uma dimensão da célula. Este tipo de deslocamento frequentemente faz com que um sítio cresça rapidamente durante o crescimento dos cristais, e forma um trajeto helicoidal, daí o nome. Como eles fornecem sítios que permitem que os átomos da solução fundam para caber em um vértice onde as atrações das três direções possam mantê-los no lugar, os deslocamentos em espiral são frequentemente sítios de crescimento de cristais.

Em geral, os deslocamentos são indesejáveis em cristais. Mecanicamente, eles podem levar ao enfraquecimento, o que pode causar fratura. Eletricamente, eles interferem com a condução de elétrons e reduzem a eficiência, reprodutibilidade e confiabilidade em dispositivos semicondutores. Por exemplo, um dos desafios da fabricação de fotocélulas é aumentar a eficiência das células feitas de silício policristalino para níveis que são atingidas pelos cristais.

^{VII} Interstícios referem-se aos espaços entre átomos adjacentes em um reticulado cristalino.

7.7 Silicatos

Alumínio, silício e oxigênio são os elementos mais abundantes na superfície da terra, e mais de 80% dos átomos na crosta sólida são oxigênio ou silício, principalmente na forma de silicatos. O número de compostos e minerais que contêm esses elementos é muito grande, e sua importância em usos industriais coincide com seu número. Vamos nos concentrar em alguns dos silicatos.

Sílica, SiO_2 , tem três formas cristalinas: quartzo em temperaturas abaixo de 870 °C, tridimita de 870 °C a 1470 °C e cristobalita de 1470 °C a 1710 °C, temperatura em que derrete. A alta viscosidade da sílica fundida torna sua cristalização lenta. Em vez de cristalização, frequentemente formam um vidro, que amolece perto de 1500 °C. A conversão de uma forma cristalina para outra é difícil e lenta, mesmo em altas temperaturas, porque exige a quebra das ligações Si–O. Todas as formas contêm tetraedros SiO_4 compartilhando átomos de oxigênio, com ângulos Si – O – Si de 143,6°.

Quartzo é a forma mais comum de sílica e contém cadeias helicoidais de tetraedros SiO_4 , que são quirais com reviravoltas no sentido horário ou anti-horário. Cada volta completa da hélice contém três átomos de Si e três átomos de O, e seis dessas hélices se combinam para formar a forma geral hexagonal (Figura 7.23).^{VIII}

O silício tetracoordenado também está presente nos silicatos, formando cadeias, cadeias duplas, anéis, folhas e disposições tridimensionais. Al^{3+} pode substituir Si^{4+} , mas requer a adição de outro cátion para manter o equilíbrio de carga. Alumínio, magnésio, ferro e titânio são cátions comuns que ocupam cavidades octaédricas na estrutura de silicato de alumínio, embora qualquer cátion de metal possa estar presente. Alguns dos exemplos mais simples de estruturas de silicato são mostrados na Figura 7.24. Estas subunidades unem-se para formar cavidades octaédricas para acomodar os cátions necessários para equilibrar a carga. Como mencionado anteriormente, pode haver a substituição de alumínio por silício. Uma série de minerais é conhecida com estruturas semelhantes, mas diferentes proporções de silício para alumínio.

EXEMPLO 7.3

Relacione as fórmulas de SiO_3^{2-} e $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ ao número de vértices compartilhados nas estruturas mostradas na Figura 7.24.

Considere que o primeiro tetraedro nas cadeias de SiO_3^{2-} tem quatro átomos de oxigênio, ou SiO_4 . Estendendo a cadeia adicionando unidades SiO_3 , com a quarta posição partilhando um átomo de oxigênio do tetraedro anterior, teremos uma cadeia infinita com a fórmula SiO_3 . A carga pode ser calculada com base na Si^{4+} e O^{2-} .

$\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ pode ser descrito da mesma forma. Começando com uma unidade Si_2O_7 podemos começar a cadeia. Adicionando unidades Si_2O_5 – dois tetraedros compartilhando um canto e cada um com um canto vago por compartilhar com a unidade anterior – podemos continuar a cadeia, indefinidamente. Novamente, a carga pode ser calculada pela fórmula, Si_2O_5 baseado em Si^{4+} e O^{2-} .

EXERCÍCIO 7.6 Descrever a estrutura de $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$ de forma semelhante.

Uma família comum possui unidades de duas camadas de silicatos na geometria $\text{Si}_4\text{O}_{11}^{6-}$ ligados a Mg^{2+} , Al^{3+} ou outros íons metálicos e íons hidróxido para formar $\text{Mg}_3(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5$ ou $\text{Al}_4(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10}$ (caolinita). Caolinita é um mineral de argila cerâmica que forma placas hexagonais muito pequenas. Se três íons magnésio substituem dois íons de alumínio (para equilíbrio de carga), o resultado é talco, $\text{Mg}_3(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$. Em ambos os casos, os átomos de oxigênio das unidades de silicato que não são compartilhados entre os átomos de silício estão em uma disposição hexagonal que se encaixa com as posições dos íons hidróxido em torno do cátion. O resultado é o íon hidróxido formando ponte entre Al ou Mg e Si, como mostrado na Figura 7.25(a). As camadas de talco são (1) todo o oxigênio, os três comparti-

^{VIII} A parte (b) desta figura foi elaborada com o apoio do programa Origami de Robert M. Hanson e o *plug-in* Chime (MDL) para Netscape.

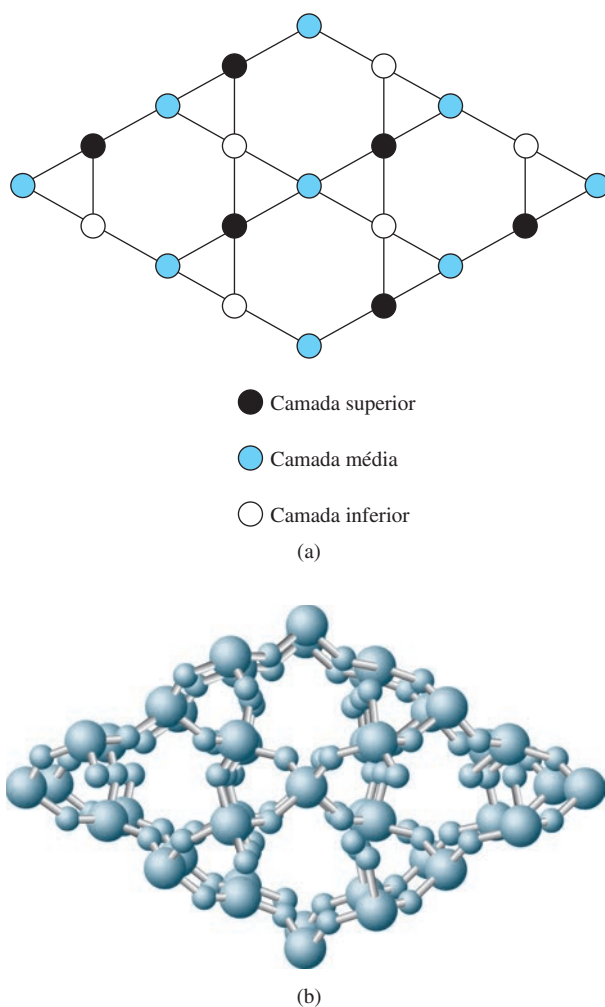


FIGURA 7.23 Estrutura cristalina do quartzo- β . (a) Estrutura geral, mostrando apenas os átomos de silício. (b) Representação tridimensional com átomos de oxigênio e silício (maior). Há seis unidades triangulares circundantes formando cada unidade hexagonal. Cada unidade triangular é helicoidal, com uma torção no sentido anti-horário, três átomos de silício e três átomos de oxigênio por volta. O quartzo- α tem uma estrutura semelhante, porém menos regular.

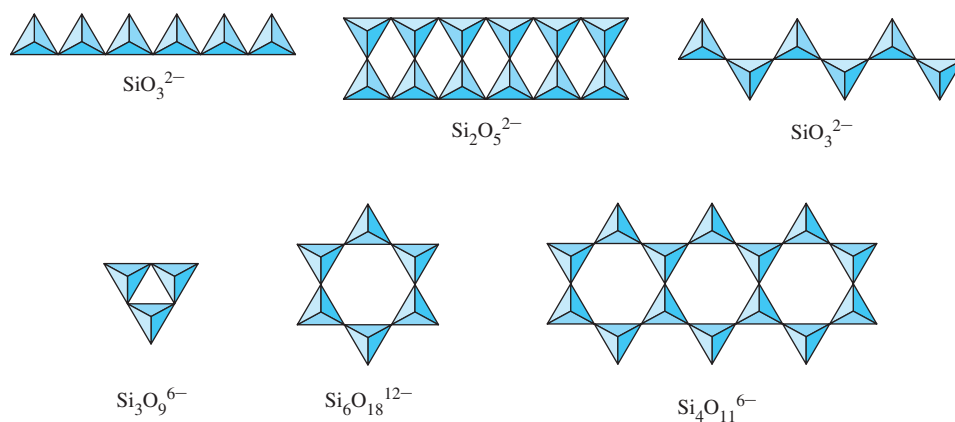
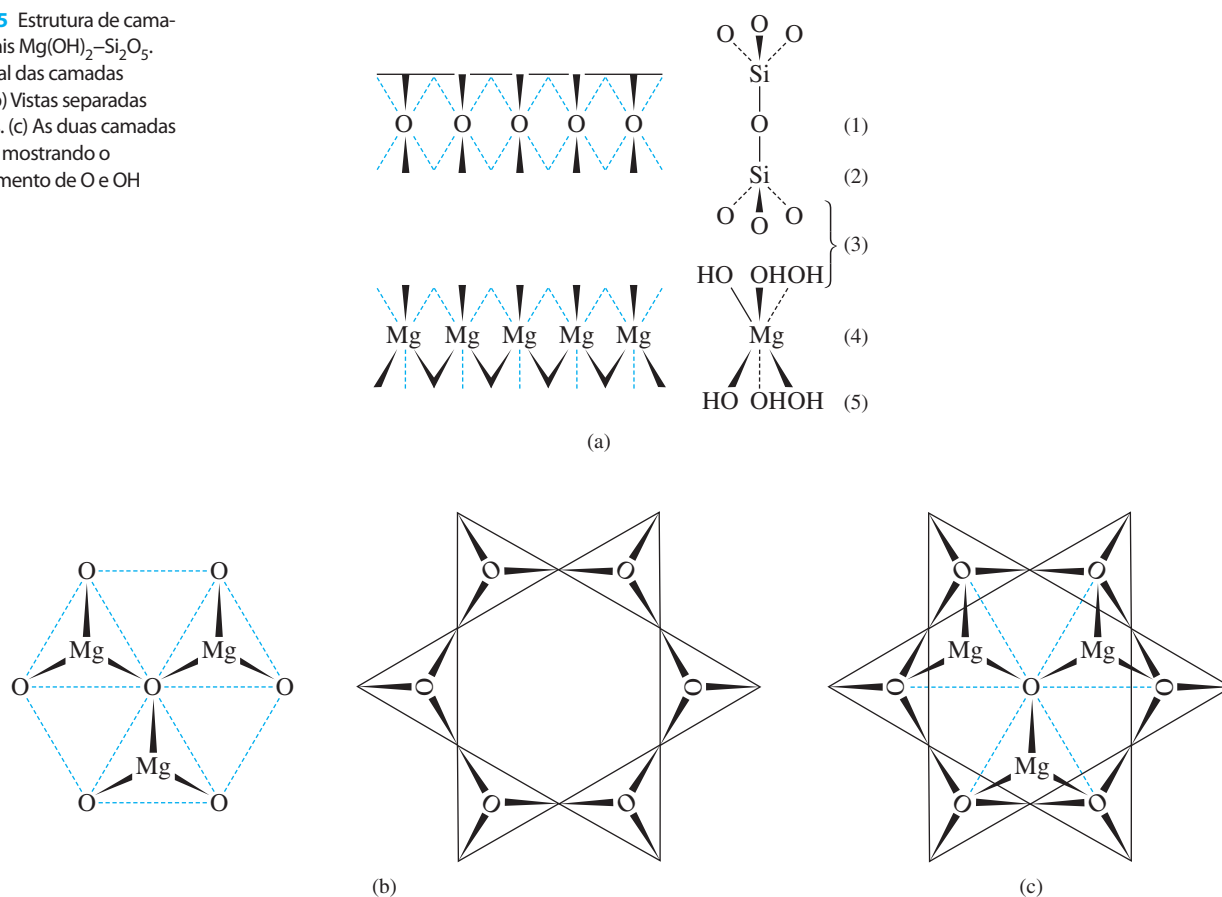


FIGURA 7.24 Estruturas de silicato comum. (Dados de N. N. Greenwood e A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Elmsford, NY, 1984, pp. 403, 405 e de A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5th ed., Oxford University Press, New York, 1984, pp. 1022.)

FIGURA 7.25 Estrutura de camada de minerais $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-Si}_2\text{O}_5$. (a) Vista lateral das camadas separadas. (b) Vistas separadas das camadas. (c) As duas camadas sobrepostas, mostrando o compartilhamento de O e OH entre elas.



lhados por tetraedros de silicato; (2) todos os silícios; (3) oxigênio e hidróxido na proporção 2:1, compartilhados por silício e magnésio; (4) magnésio; e (5) hidróxido compartilhado entre íons magnésio. Se uma outra camada de silicato – composta de camadas individuais de 3, 2 e 1 – situa-se em cima dessas camadas, como na caolinita, o mineral é chamado pirofilita. Tanto na pirofilita quanto no talco, as superfícies externas dessas estruturas em camadas são os átomos de oxigênio de tetraedros de silicato, resultando em forças atrativas fracas e materiais muito moles. A pedra-sabão e o talco usados em cosméticos, tintas e cerâmicas são produtos comerciais com essas estruturas.

A montmorilonita hidratada tem água entre as camadas de silicato–aluminato–silicato. As micas (por exemplo, muscovita) têm íons potássio em posições comparáveis e também substituindo por silício em cerca de 25% dos sítios de silicato de alumínio. Alterações nas proporções de alumínio e silício em qualquer desses produtos permitem a introdução de outros cátions e a formação de um grande número de minerais. As estruturas em camadas de algumas micas são pronunciadas, permitindo-lhes serem clivadas em folhas usadas para aplicações de alta temperatura em que é necessária uma janela transparente. Elas também têm propriedades isolantes valiosas e são usadas em dispositivos elétricos.

Se o Al^{3+} octaédrico é parcialmente substituído por Mg^{2+} , cátions adicionais com cargas de 1+ ou 2+ também são adicionados às estruturas, resultando em montmorilonitas. Essas argilas incham pela absorção de água, atuam como trocadores de cátion e têm propriedades **tixotrópicas**. Elas são géis quando não perturbadas, mas viram líquidas quando agitadas, tornando-os úteis como “lamas” no campo de petróleo e em tintas. Suas fórmulas são variáveis, com $\text{Na}_{0,33}[\text{Mg}_{0,33}\text{Al}_{1,67}(\text{OH})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ sendo um exemplo delas. Os cátions podem incluir Mg, Al e Fe na estrutura e H, Na, K, Mg ou Ca nas posições passíveis de troca.

O termo *asbesto* é geralmente aplicado a um grupo de minerais fibrosos que inclui as anfíbo-las, tais como a tremolita, $\text{Ca}_2(\text{OH})_2\text{Mg}_5(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2$, com estruturas de cadeias duplas e a crisotila, $\text{Mg}_3(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5$. Na crisotila, as dimensões das camadas de silicato e magnésio são diferentes, resultando em uma ondulação que forma as fibras cilíndricas características.

O último grupo que vamos considerar é o das zeolitas, aluminossilicatos mistos contendo estruturas $(\text{Si}, \text{Al})_n\text{O}_{2n}$ com cátions adicionados para manter o equilíbrio de carga. Estes mine-rais contêm cavidades que são grandes o suficiente para deixar entrar outras moléculas. Zeolitas sintéticas podem ser feitas com cavidades adaptadas para fins específicos. Os orifícios que fornecem entradas para as cavidades podem ter de 4 a 12 átomos de silício ao seu redor. Uma característica comum de muitas dessas moléculas é uma cavidade cubo-octaédrica, formada a partir de 24 tetraedros de silicato, cada uma compartilhando oxigênios em três vértices. Então, essas unidades podem ser ligadas, para formar unidades cúbicas ou tetraédricas com cavidades ainda maiores pelo compartilhamento dos átomos de oxigênio externos. Estes minerais apre-sentam propriedades de troca iônica em que metais alcalinos e alcalinos terrosos podem trocar cátions, dependendo da concentração. Eles foram usados em amaciadores de água para remover excesso Ca^{2+} e Mg^{2+} antes do desenvolvimento das resinas de troca iônica tipo poliestireno. Eles também podem ser usados para absorver água, óleo e outras moléculas e são conhecidos no laboratório como “peneiras moleculares”. Um maior mercado comercial é como areia para gatos e absorvente de óleo e também são usados na indústria do petróleo como catalisadores e como suporte para outros catalisadores de superfície. Aplicação de zeolitas para a conversão de metanol em hidrocarbonetos é potencialmente importante para a utilização da biomassa como fonte de energia. A seletividade de produtos hidrocarbonetos nessas conversões depende da cavidade de zeolita e do tamanho dos poros.²⁹ Muitas zeolitas foram descritas e ilustradas no *Atlas of Zeolite Structure Types*.³⁰ As referências de Wells, Greenwood e Earnshaw citadas anteriormente também fornecem mais informações sobre estes materiais essenciais.

A **Figura 7.26** mostra um exemplo de uma estrutura de zeolita. Outras têm poros maiores ou menores e entradas maiores ou menores para os poros.

A extrema variedade de tamanhos dos poros (260 a 1120 pm) torna possível controlar a entrada e a saída dos poros com base no tamanho e na geometria de ramificação do material adicionado. Além disso, as superfícies dos poros podem ser preparadas com átomos metálicos reativos, proporcionando oportunidades para reações catalisadas por superfície. Apesar de muito do desenvolvimento destas zeolitas catalíticas ter sido do tipo “experimente e veja o que aconte-ce”, padrões estão emergindo da extensa base de dados e a síntese planejada de catalisadores é possível em alguns casos.

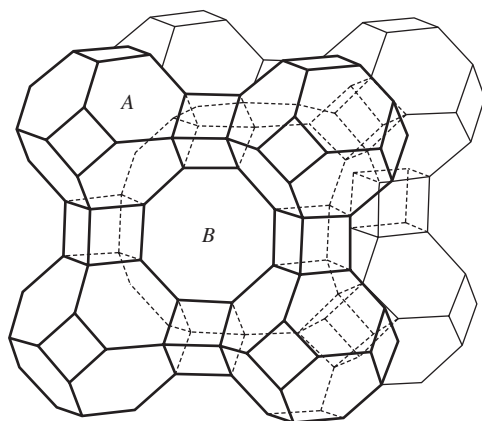


FIGURA 7.26 Exemplo de uma estrutura de silicato de alumínio. Ilustrado o arranjo de preenchimento espacial de octaedros truncados, cubos e octaedros cubo truncados. (Adaptado de A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5th ed., p. 1039, 1975, sob permissão de Oxford University Press.)

Referências

1. L. C. Nathan, *J. Chem. Educ.*, **1985**, 62, 215.
2. A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5th ed., Oxford University Press, New York, 1988.
3. J. Mähler, I. Persson, *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 425.
4. R. Hoffmann, *Solids and Surfaces: A Chemist's View of Bonding in Extended Structures*, VCH Publishers, New York, 1988, pp. 1–7.
5. A. G. Thompson, M. Cardona, K. L. Shaklee, J. C. Wooley, *Phys. Rev.*, **1966**, 146, 601; H. Mathieu, P. Merle, and E. L. Ameziane, *Phys. Rev.*, **1977**, B15, 2048; M. E. Staumanis, J. P. Krumme, M. Rubenstein, *J. Electrochem. Soc.*, **1977**, 146, 640.
6. V. V. Nikesh, A. D. Lad, S. Kimura, S. Nozaki, S. Mahamuni, *J. Appl. Phys.*, **2006**, 100, 113520; P. Reiss, *New. J. Chem.*, **2007**, 31, 1843 e demais referências citadas.
7. X. Peng, J. Wickham, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 5343.
8. A. A. Guzelian, J. E. B. Katari, A. V. Kadavanich, U. Banin, K. Hamad, E. Juban, A. P. Alivisatos, R. H. Wolters, C. C. Arnold, J. R. Heath, *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 7212.
9. G. D. Scholes, *Adv. Funct. Mater.*, **2008**, 18, 1157.
10. C. Galland, Y. Ghosh, A. Steinbrück, M. Sykora, J. A. Hollingsworth, V. I. Klimov, H. Htoon, *Nature*, **2011**, 479, 203.
11. X. Wang, X. Ren, K. Kahen, M. A. Hahn, M. Rajeswaran, S. Maccagnano-Zacher, J. Silcox, G. E. Cragg, A. L. Efros, T. D. Krauss, *Nature*, **2009**, 459, 686.
12. M. Stroh, J. P. Zimmer, D. G. Duda, T. S. Levchenko, K. S. Cohen, E. B. Brown, D. T. Scadden, V. P. Torchilin, M. G. Bawendi, D. Fukumura, R. K. Jain, *Nature Medicine*, **2005**, 11, 678.
13. M. Howarth, K. Takao, Y. Hayashi, A. Y. Ting, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **2005**, 102, 7583.
14. J. Drbohlavova, V. Adam, R. Kizek, J. Hubalek, *Int. J. Mol. Sci.*, **2009**, 10, 656.
15. (a) N. Khan, N. Abas, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2011**, 15, 1, 296. (b) S. Pimputkar; J. S. Speck, S. P. Denbaars, S. Nakamura, *Nat. Photonics*, **2009**, 3, 180. (c) M. Molaei, M. Marandi, E. Saievar-Iranizad, N. Taghavinia, B. Liu, H. D. Sun, X. W. Sun, *J. Luminescence*, **2012**, 132, 467.
16. S. Pickering, A. Kshirsagar, J. Ruzyllo, J. Xu, *Opto-Electron. Rev.*, **2012**, 20, 148.
17. H. Kammerlingh Onnes, *Akad. Van Wetenschappen (Amsterdam)*, **1911**, 14, 113, e *Leiden Comm.*, **1911**, 122b, 124c. Onnes recebeu o Prêmio Nobel de Física em 1913 por sua contribuição para o campo da supercondutividade.
18. C. P. Poole, Jr., H. A. Farach, and R. J. Creswick, *Superconductivity*, Academic Press, San Diego, 1995, p. 22.
19. J. Bardeen, L. Cooper, J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.*, **1957**, 108, 1175; J. R. Schrieffer, *Theory of Superconductivity*, W. A. Benjamin, New York, 1964; A. Simon, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1997**, 36, 1788.
20. J. G. Bednorz, K. A. Müller, *Z. Phys. B*, **1986**, 64, 189. Esses coautores receberam o Prêmio Nobel de Física de 1987.
21. M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett.*, **1987**, 58, 908.
22. L. Gao, Y. Y. Xue, F. Chen, Q. Ziong, R. L. Meng, D. Ramirez, C. W. Chu, J. H. Eggert, H. K. Mao, *Phys. Rev. B*, **1994**, 50, 4260.
23. J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, J. Akimitsu, *Nature*, **2001**, 410, 63.
24. Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, H. Hosono, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 3296.
25. N. Imamura, H. Mizoguchi, H. Hosono, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 2516.
26. N. N. Greenwood and A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 2nd ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, 1997, p. 81.
27. R. Hoffmann, *Solids and Surfaces: A Chemist's View of Bonding in Extended Structures*, VCH Publishers, New York, 1988, pp. 102–107.
28. R. Hoffmann, *Solids and Surfaces*, p. 34.
29. U. Olsbye, S. Svelle, M. Bjørgen, P. Beato; T. V. W. Janssens, F. Joensen; S. Bordiga, K. P. Lillerud, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51, 5810.
30. W. M. Meier and D. H. Olson, *Atlas of Zeolite Structure Types*, 2nd ed., Structure Commission of the International Zeolite Commission, Butterworths, London, 1988.

Referências gerais

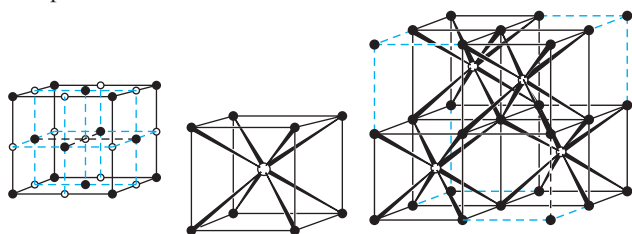
Boas apresentações para a maioria dos tópicos neste capítulo estão em A. B. Ellis et al., *Teaching General Chemistry: A Materials Science Companion*, American Chemical Society, Washington, DC, 1993; P. A. Cox, *Electronic Structure and Chemistry of Solids*, Oxford University Press, Oxford, 1987; e L. Smart e E. Moore, *Solid State Chemistry*, Chapman & Hall, London, 1992. Cox apresenta mais informações da teoria, e Smart e Moore apresentam mais descrições das estruturas e suas propriedades. A supercondutividade é descrita por C. P. Poole,

Jr., H. A. Farach e R. J. Creswick in *Superconductivity*, Academic Press, San Diego, 1995; e G. Burns' *High-Temperature Superconductivity*, Academic Press, San Diego, 1992. A. F. Wells' *Structural Inorganic Chemistry*, 5th ed., Clarendon Press, Oxford, 1984; e N. N. Greenwood e A. Earnshaw's *Chemistry of the Elements*, 2nd ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, 1997 descreve as estruturas de um número muito grande de sólidos e discute suas ligações. Um *site* muito bom sobre supercondutores é <superconductors.org> (em inglês).

Problemas

- 7.1 Determine os grupos de ponto das seguintes células unitárias:
 - a. Cúbica de face centrada
 - b. Tetragonal de corpo centrado
 - c. CsCl (Figura 7.7)
 - d. Diamante (Figura 7.6)
 - e. Arsenieto de níquel (Figura 7.10)
- 7.2 Mostre que os átomos ocupam apenas 52,4% do volume total em uma estrutura cúbica primitiva na qual todos os átomos são idênticos.
- 7.3 Mostre que uma esfera de raio $0,73r$, onde r é o raio dos átomos de canto, vai caber no centro de uma estrutura cúbica primitiva.

- 7.4 a. Mostre que as esferas ocupam 74% do volume total em uma estrutura cúbica de face centrada, na qual todos os átomos são idênticos.
- b. Qual porcentagem do volume total é ocupada por esferas em um cubo de corpo centrado no qual todos os átomos são idênticos?
- 7.5 Usando os diagramas de células unitárias mostrados abaixo, conte o número de átomos em cada tipo de posição (vértice, aresta, face, interna) e a fração de cada átomo na célula unitária para determinar as fórmulas (M_mX_n) dos compostos representados. Círculos abertos representam cátions e círculos fechados representam ânions.



- 7.6 LiBr tem uma densidade de $3,464 \text{ g cm}^{-3}$ e a estrutura cristalina de NaCl. Calcule a distância interiônica e compare sua resposta com o valor da soma dos raios iônicos encontrados no Apêndice B-1.
- 7.7 Compare as redes CsCl e CaF_2 , principalmente seus números de coordenação.
- 7.8 Mostre que a estrutura da blenda de zinco pode ser descrita como tendo íons zinco e sulfeto em cada rede de face centrada, fundidos de modo que cada íon esteja em um orifício tetraédrico da outra rede.
- 7.9 O grafite tem uma estrutura em camadas, com cada camada composta por anéis de seis carbonos fundidos com outros anéis semelhantes em todos os lados. A estrutura de Lewis mostra ligações simples e duplas alternadas. O diamante é um isolante, e o grafite é um condutor moderadamente bom. Explique esses fatos em termos das ligações em cada um. (A condutância do grafite é significativamente menor que a dos metais, mas é maior do que a da maioria dos não metais.) Que comportamento você preveria para a forma cilíndrica de fulerenos, os nanotubos de carbono?
- 7.10 Que evidência experimental existe para o modelo de haletos alcalinos consistindo de íons positivos e negativos?
- 7.11 O cloreto de mercúrio(I) e todos os outros sais de Hg(I) são diamagnéticos. Explique como isso pode ser verdade. Você pode verificar as fórmulas moleculares destes compostos.
- 7.12 a. A formação de ânions originados de átomos neutros resulta em um aumento no tamanho, mas a formação de cátions originados de átomos neutros resulta em uma diminuição no tamanho. O que causa essas variações?
- b. O íon óxido e o íon fluoreto têm ambos a mesma estrutura eletrônica, mas o íon óxido é maior. Por quê?
- 7.13 Calcule as relações de raio para os haletos alcalinos. Quais se encaixam nas regras de proporção de raio, e quais violam tais regras? (Ver L. C. Nathan, *J. Chem. Educ.*, **1985**, 62, 215.)
- 7.14 Comente sobre as tendências nos valores a seguir para distâncias interiônicas (pm):

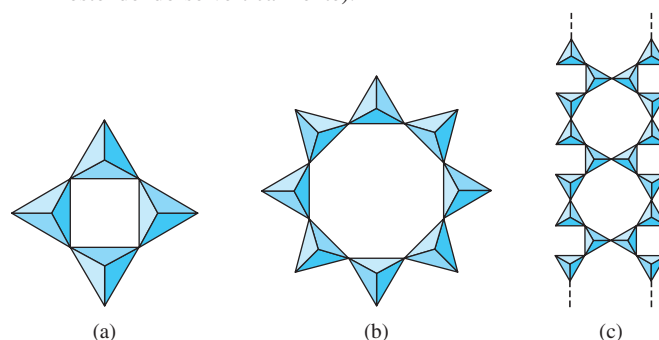
LiF	201	NaF	231	AgF	246
LiCl	257	NaCl	281	AgCl	277
LiBr	275	NaBr	298	AgBr	288

- 7.15 Calcule a afinidade eletrônica do Cl a partir dos seguintes dados para NaCl e compare seu resultado com o valor apresentado no Apêndice B-1: Energia de ligação do $\text{Cl}_2 = 239 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta H_f(\text{NaCl}) = -413 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta H_{\text{sub}}(\text{Na}) = 109 \text{ kJ mol}^{-1}$; $IE(\text{Na}) = 5,14 \text{ eV}$; e $r_+ + r_- = 281 \text{ pm}$.
- 7.16 CaO é mais duro e tem um ponto de fusão mais elevado do que KF e MgO é mais duro e tem um ponto de fusão mais elevado do que CaF_2 . CaO , KF e MgO têm a estrutura do NaCl. Explique essas diferenças.
- 7.17 Calcule as energias de rede dos compostos hipotéticos NaCl_2 e MgCl , assumindo que os íons de Mg^+ e Na^+ e os íons Na^{2+} e Mg^{2+} têm os mesmos raios. Como esses resultados explicam os compostos que são encontrados experimentalmente? Use os seguintes dados no cálculo: Energias de segunda ionização ($M^+ \rightarrow M^{2+} + e^-$): Na, 4562 kJ mol^{-1} ; Mg, 1451 kJ mol^{-1} ; Entalpia de formação: NaCl , -411 kJ mol^{-1} ; MgCl_2 , -642 kJ mol^{-1} .
- 7.18 Use o ciclo de Born-Haber para calcular a entalpia de formação de KBr , que cristaliza na rede de NaCl. Use esses dados no cálculo: $\Delta H_{\text{vap}}(\text{Br}_2) = 29,8 \text{ kJ mol}^{-1}$; energia de ligação de $\text{Br}_2 = 190,2 \text{ kJ mol}^{-1}$; e $\Delta H_{\text{sub}}(\text{K}) = 79 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- 7.19 Use o ciclo de Born-Haber para calcular a entalpia de formação de MgO , que cristaliza na rede de NaCl. Use esses dados no cálculo: Energia de ligação de $\text{O}_2 = 494 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta H_{\text{sub}}(\text{Mg}) = 37 \text{ kJ mol}^{-1}$. Segunda energia de ionização do Mg = 1451 kJ mol^{-1} ; segunda afinidade do elétron do O = -744 kJ mol^{-1} .
- 7.20 Usando os raios de cristal do Apêndice B-1, calcule a energia de rede para PbS , que se cristaliza na estrutura do NaCl. Compare os resultados com os valores do ciclo de Born-Haber obtidos utilizando-se as energias de ionização e os dados a seguir para entalpias de formação. Lembre-se de que as entalpias de formação são calculadas, começando com os elementos em seus estados-padrão. Use estes dados: $\Delta H_f^\circ: \text{S}^{2-}(\text{g})$, 535 kJ mol^{-1} ; $\text{Pb}(\text{g})$, 196 kJ mol^{-1} ; PbS , -98 kJ mol^{-1} . A segunda energia de ionização do Pb = $15,03 \text{ eV}$.
- 7.21 Além da dopagem descrita neste capítulo, semicondutores tipo *n* podem ser formados pelo aumento da quantidade de metal em ZnO ou TiO_2 e semicondutores do tipo *p* podem ser formados por aumento da quantidade de não metais em Cu_2S , CuI ou ZnO . Explique como isso é possível.
- 7.22 Explique como os pares de Cooper podem existir em materiais supercondutores, mesmo se os elétrons se repelem.
- 7.23 Consultando as outras referências, se necessário, explique como as zeólitas que contêm íons sódio podem ser usados para retirar a dureza da água.
- 7.24 CaC_2 é um cristal iônico isolante. No entanto, $\text{Y}_2\text{Br}_2\text{C}_2$, que pode ser descrito como contendo íons C_2^{4-} , é metálico em duas dimensões e torna-se supercondutor a 5 K . Descreva a estrutura eletrônica possível de C_2^{4-} . No cristal, a simetria cristalina monoclinica leva à distorção da estrutura Y_6 circundante. Como isso pode mudar a estrutura eletrônica do íon? (Ver A. Simon, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1997**, 36, 1788.)

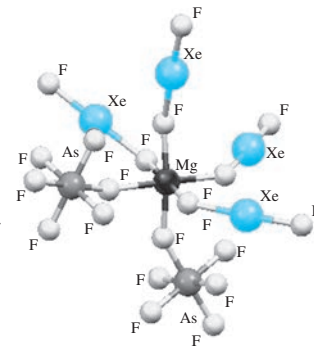
- 7.25** O arsenieto de gálio é usado em LEDs que emitem luz vermelha. Seria esperado que nitreto de gálio emitisse energia luminosa maior ou menor que o arsenieto de gálio? Como tal processo (emissão de luz pelo nitreto de gálio) pode ser útil?
- 7.26** Uma série de pontos quânticos de ZnSe foi preparada de uma gama de tamanhos, com diâmetros de aproximadamente 1,5 a 4,5 nm e os espectros de emissão de fotoluminescência foram registrados. As bandas de emissão de energia mais baixas foram produzidas pelos pontos quânticos maiores ou menores? Explique sua resposta. (Ver V. V. Nikesh, A. D. Lad, S. Kimura, S. Nozaki, S. Mahamuni, *J. Appl. Phys.*, **2006**, *100*, 113520.)
- 7.27** Estudos em aplicações médicas de pontos quânticos estão progredindo rapidamente. Por meio de ferramentas de busca adequadas, como Web of Science e SciFinder, encontre e descreva resumidamente as aplicações médicas de pontos quânticos não mencionados no presente capítulo. Cite as referências que você consultar.
- 7.28** A correlação entre o tamanho dos pontos quânticos (PQs) e seus espectros de emissão motivam o desenvolvimento de metodologia para preparar PQs com tamanhos específicos. O tamanho de PQs de CdS pode ser controlado empregando-se a reação de *L*-cisteína e CS_2 como fonte de S^{2-} (na forma de H_2S) para combinação com Cd^{2+} . O ácido *R*-2-tiotetrahidrotiazol-4-carboxílico formado nessas reações modula mais o tamanho do PQ por ligação à superfície do PQ, estabilizando-o efetivamente no sentido de maior crescimento. Qual razão molar *L*-cisteína/ Cd^{2+} proporciona os menores pontos quânticos de CdS? Qual razão molar *L*-cisteína/ Cd^{2+} proporciona pontos quânticos de CdS que absorvem radiação UV-vis de maior energia? (Y.-M. Mo, Y. Tang, F. Gao, J. Yang, Y.-M. Zhang, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2012**, *2012*, 51, 5995.)
- 7.29** Uma variedade de precursores de sulfeto pode ser usada para preparar PQs CdS, incluindo tioureia (A. Aboulaich, D. Billaud, M. Abyan, L. Balan, J.-J. Gaumet, G. Medjadhi, J. Ghanbaja, R. Schneider, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2012**, *4*, 2561). Forneça um esquema de reação e descreva as condições de reação empregadas para preparar PQs de ácido 3-mercaptopropiônico-tamponado CdS. Qual tempo de reação é ideal para alcançar a emissão de energia mais elevada obtida quando estes PQs são excitados com radiação UV? Qual é a principal influência do tempo de reação no tamanho destes PQs?
- 7.30** “Amadurecimento digestivo” é uma técnica usada para restringir as distribuições de tamanho de pontos quânticos. As propriedades de CdSe hidrossolúvel e PQs CdTe mudam durante o processo de amadurecimento (M. Kalita, S. Cingarapu, S.

Roy, S. C. Park, D. Higgins, R. Janlowiak, V. Chikan, K. J. Klabunde, S. H. Bossmann, *Inorg. Chem.*, **2012**, *51*, 4521). Que dois métodos estes químicos empregaram para avaliar se sua PQs de CdSe ou CdTe eram maiores após o amadurecimento digestivo? Quais pontos quânticos eram maiores, e como os dados apoiaram esta alegação?

- 7.31** A supercondutividade de um germanito de bário binário, BaGe_3 , já foi estabelecida (H. Fukuoka, Y. Tomomitsu, K. Inumaru, *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 6372). Que dados foram usados para determinar que BaGe_3 era metálico, e que observação induziu a atribuição da temperatura crítica 4,0 K? Cálculos da densidade dos estados ajudam a avaliar as contribuições dos orbitais para estrutura de banda de supercondutor. Quais orbitais contribuem mais para a banda de condução de BaGe_3 ? Quais orbitais contribuem mais perto do nível de Fermi de BaGe_3 ?
- 7.32** Compreender as conexões entre “estrutura e função” é uma perseguição química tradicional, e correlações semelhantes estão emergindo no campo de supercondutores de FeAs. Tem-se observado uma correlação entre a constante da rede de um eixo a e T_c tanto em supercondutores FeAs a base de LnFeAsO (Ln = elemento lantanídeo) quanto a base de perovskita (P. M. Shirage, K. Kikou, C.-H. Lee, H. Kito, H. Eisaki, A. Iyo, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 9630). Para materiais à base de LnFeAsO , qual é a constante de rede de um eixo a ideal que resulta em T_c maior? Como os valores de T_c variam com base na identidade de Ln ? Esses valores de T_c apresentam uma tendência periódica? Explique sua resposta. Para materiais a base de perovskita (As), qual é o limite superior previsto da constante de rede de um eixo a acima do qual a supercondutividade não se esperaria a qualquer temperatura?
- 7.33** Determine as fórmulas dos seguintes silicatos (c é uma cadeia, estendendo-se verticalmente).

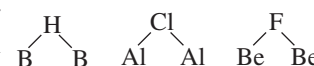


Química dos elementos do grupo representativo



Os vinte produtos químicos produzidos em maior quantidade pela indústria química dos Estados Unidos são os elementos ou compostos do grupo representativo (**Tabela 8.1**), e oito dos dez primeiros são “inorgânicos”. Os compostos do grupo representativo são de grande importância comercial. Estes compostos também apresentam reatividade e propriedades fascinantes e por vezes inesperadas. O Capítulo 8 apresenta a química descritiva para cada um dos principais grupos de elementos, tratando do hidrogênio primeiro e continuando na sequência dos grupos 1, 2 e 13 a 18.

Uma discussão da química do grupo representativo fornece a oportunidade de introduzir tópicos que são particularmente característicos da química do grupo representativo, mas também podem ser aplicáveis aos metais de transição. Por exemplo, são conhecidos muitos exemplos de átomos que formam pontes com os outros átomos. Três exemplos do grupo representativo são mostrados na margem desta página. Neste capítulo, discutiremos um tipo de ponte em profundidade: os hidrogênios que fazem ponte com os átomos de boro formando boranos. Uma abordagem semelhante pode ser usada para descrever as pontes formadas por outros átomos e por grupos como CO (pontes de CO entre átomos de metais de transição são discutidas no Capítulo 13).



Este capítulo fornece exemplos em que a química se desenvolveu de forma surpreendentemente diferente das ideias iniciais. Estes exemplos inovadores incluem compostos em que o carbono é ligado a mais de quatro átomos, ânions de metais alcalinos e a química dos gases nobres. O fascinante desenvolvimento da química do carbono nas últimas três décadas, incluindo fulerenos (*buckyballs*), nanotubos, grafenos e outras formas até então desconhecidas, detém a tentadora promessa de transformar uma grande variedade de aspectos da eletrônica, medicina e de outras áreas. O Capítulo 8 introduz aspectos intrigantes da química do grupo representativo e de compostos clássicos de catálogos para referências úteis. Uma compreensão das ligações e das estruturas dos compostos do grupo representativo (Capítulos 3 e 5) e das reações ácido-base envolvendo esses compostos (Capítulo 6) fornece uma base conceitual para este capítulo.

8.1 Tendências gerais na química do grupo representativo

A Seção 8.1 discute amplamente as propriedades dos elementos do grupo representativo que influenciam seu comportamento físico e químico.

8.1.1 Propriedades físicas

Os elementos do grupo representativo preenchem seus orbitais de valência *s* e *p* para completar suas configurações eletrônicas. O último dígito nos números de grupo recomendados pela IUPAC (Grupos 1, 2 e 13 a 18) fornece convenientemente este número de elétrons.¹ Esses elementos variam do mais metálico até o mais não metálico, com elementos de propriedades intermediárias entre eles. Na extrema esquerda, os metais alcalinos e alcalino-terrosos apresentam as características metálicas de brilho, alta capacidade de conduzir calor e eletricidade, e maleabilidade. A distinção entre metais e não metais é ilustrada pela sua diferença na condutância.

TABELA 8.1 Vinte principais produtos químicos industriais produzidos nos Estados Unidos, 2010^I

Classificação	Substância química	Produção (× 10 ⁹ kg)
1	Cloreto de sódio, NaCl	45,0 ^a
2	Ácido sulfúrico, H ₂ SO ₄	32,5
3	Rocha fosfática, MPO ₄	26,1
4	Etileno, H ₂ C=CH ₂	24,0
5	Cal, CaO	18,0 ^a
6	Propileno, H ₂ C=CH—CH ₃	14,1
7	Carbonato de sódio, Na ₂ CO ₃	10,0 ^a
8	Cloro, Cl ₂	9,7
9	Ácido fosfórico, H ₃ PO ₄	9,4
10	Enxofre, S ₈	9,1 ^a
11	Dicloroetano, ClH ₂ C—CH ₂ Cl	8,8
12	Amônia, NH ₃	8,6 ^a
13	Hidróxido de sódio, NaOH	7,5
14	Fosfato de amônio básico, (NH ₄) ₂ HPO ₄	7,4
15	Nitrato de amônio, NH ₄ NO ₃	6,9
16	Ácido nítrico, HNO ₃	6,3 ^a
17	Fosfato de amônio dibásico, NH ₄ (H ₂ PO ₄)	4,3
18	Etilbenzeno, C ₂ H ₅ C ₆ H ₅	4,2
19	Estireno, C ₆ H ₅ CH=CH ₂	4,1
20	Ácido clorídrico, HCl	3,5

Fontes: dados de *Chem. Eng. News*, July 4, 2011, pp. 55–63; U. S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey, *Mineral Commodity Summaries 2011*.

^a Valor estimado.

Na **Figura 8.1**, a resistividade elétrica (inversamente proporcional às condutividades) dos elementos sólidos do grupo representativo é apresentada em um gráfico.^{II} Na extrema esquerda estão os metais alcalinos, tendo baixa resistividade (altas condutâncias); na extrema direita estão os não metais. Os metais contêm elétrons de valência que são relativamente livres para mover-se e, assim, conduzem corrente. Na maioria dos casos, os não metais contêm elétrons muito mais localizados e pares covalentemente ligados que são menos móveis. O grafite (Seção 8.6.1), um alótropo (forma elementar) do carbono não metal, é uma exceção que tem uma capacidade muito maior de conduzir corrente do que a maioria dos não metais, por causa de elétrons deslocalizados.

Os elementos ao longo de uma diagonal do boro até o polônio têm comportamento intermediário, em alguns casos tendo alótropos metálicos e não metálicos. Estes elementos são designados **metaloides** ou **semimetais**. Alguns elementos, como o silício e o germânio podem ter sua condutividade finamente ajustada pela adição de pequenas quantidades de impurezas e são, conseqüentemente, de enorme importância na fabricação de semicondutores (Capítulo 7), na indústria eletrônica.

^I Dados de produção adicionais para substâncias químicas inorgânicas e orgânicas selecionadas, em alto volume, provenientes de outros países em 2011 estão disponíveis em *Chem. Eng. News*, **2012**, 90(27), 59.

^{II} A resistividade elétrica mostrada para o carbono é para o alótropo diamante. Grafite, outro alótropo do carbono, tem uma resistividade entre a dos metais e a dos semicondutores.

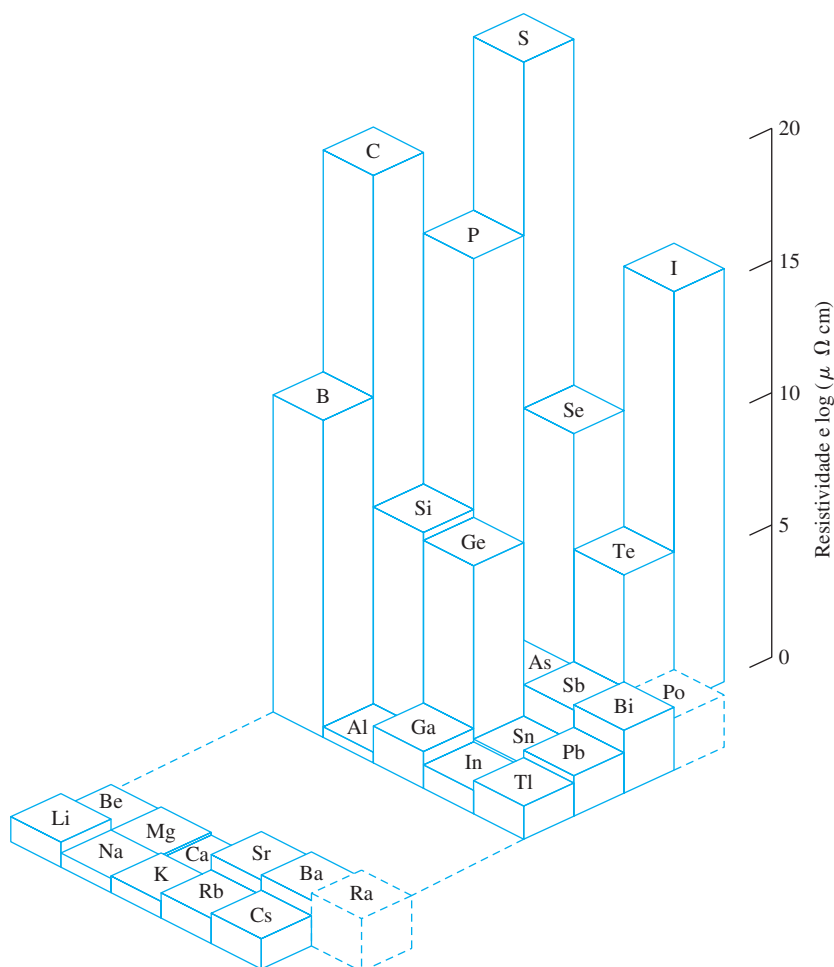


FIGURA 8.1 Resistividades elétricas dos elementos do grupo representativo. As linhas tracejadas indicam valores estimados. (Dados de J. Emsley, *The Elements*, Oxford University Press, 1989.)

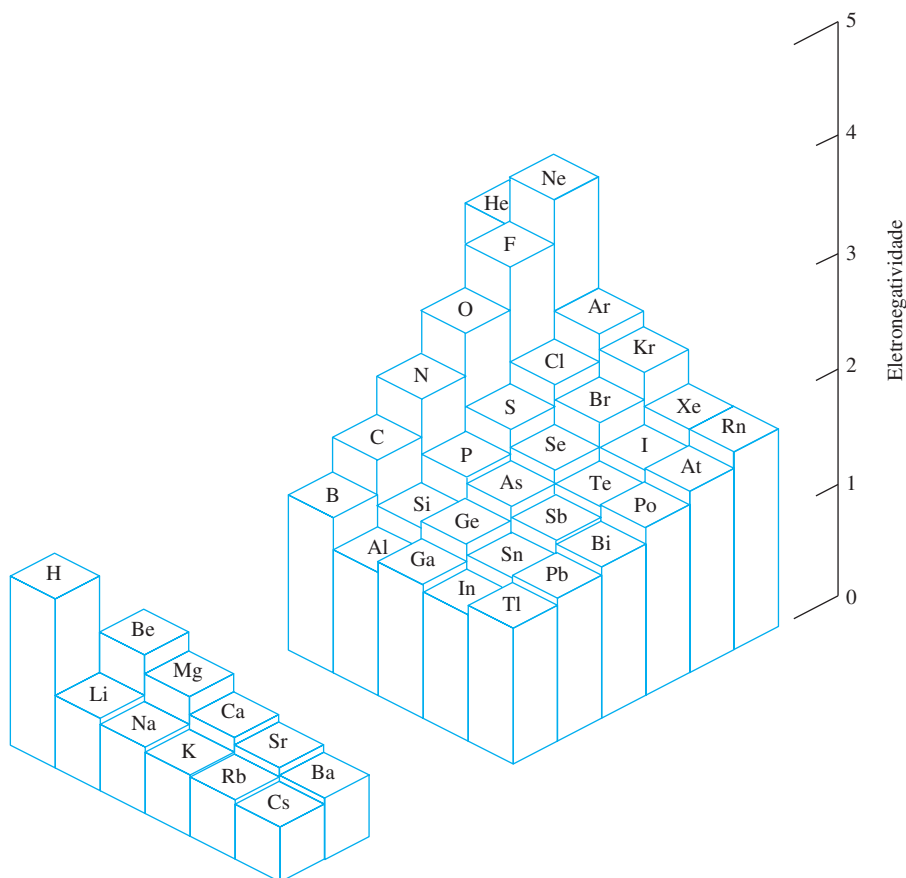
Algumas das colunas de elementos do grupo representativo há muito tempo foram designadas por nomes comuns; foram sugeridos nomes para as outras, e alguns vêm sendo usados com mais frequência nos últimos anos:

Grupo	Nome comum	Grupo	Nome comum
1(I)	Metais alcalinos	15(V)	Pnicogênios, pnictogênios
2(II)	Alcalino-terrosos	16(VI)	Calcogênios
13(III)	Elementos <i>triel</i>	17(VII)	Halogênios
14(IV)	Elementos <i>tetrel</i>	18(VIII)	Gases nobres

8.1.2 Eletronegatividade

A eletronegatividade fornece um guia para o comportamento químico dos elementos do grupo representativo (**Figura 8.2**). A eletronegatividade extremamente alta do flúor e dos gases nobres hélio e neônio são evidentes, com um declínio constante na eletronegatividade em direção à esquerda e à parte inferior da tabela periódica. Os semimetais formam uma diagonal de eletronegatividade intermediária. Definições de eletronegatividade são dadas na Seção 3.2.3 e os valores tabulados para os elementos são apresentados na Tabela 3.3 e no Apêndice B-4.

FIGURA 8.2 Eletro-negatividades dos elementos do grupo representativo.
(Dados de J. B. Mann, T. L. Meek, L. C. Allen. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122, 2780.)



Embora geralmente classificado como do Grupo 1, o hidrogênio é bastante diferente dos metais alcalinos em sua eletro-negatividade, bem como em muitas outras propriedades físicas e químicas. A química do hidrogênio é diferente da de todos os grupos.

Os gases nobres têm energias de ionização mais elevadas do que os halogênios, e os cálculos têm sugerido que as eletro-negatividades dos gases nobres igualam-se ou mesmo ultrapassam as dos halogênios.² Os átomos de gás nobre são um pouco menores do que os átomos de halogênios vizinhos (por exemplo, Ne é menor do que F) como consequência de uma maior carga nuclear efetiva. Essa carga, que é capaz de atrair fortemente os elétrons do gás nobre em direção ao núcleo, também é susceptível de exercer uma forte atração sobre os elétrons de átomos vizinhos. Portanto, a alta eletro-negatividade prevista para os gases nobres é razoável. Valores estimados dessas eletro-negatividades encontram-se na Figura 8.2 e no Apêndice B-4.

8.1.3 Energia de ionização

As energias de ionização dos elementos do grupo representativo (Seção 2.3.1 e **Figura 8.3**) apresentam tendências semelhantes às de eletro-negatividade, com algumas diferenças sutis.

Embora um aumento geral na energia de ionização ocorra em direção ao canto superior direito da tabela periódica, três elementos do Grupo 13 têm energias de ionização mais baixas do que os elementos do Grupo 2 anteriores, e três elementos do Grupo 16 têm energias de ionização mais baixas do que os elementos do Grupo 15 anteriores. Por exemplo, a energia de ionização do boro é menor do que a do berílio, e a energia de ionização do oxigênio é menor do que a do nitrogênio. Be e N têm subníveis eletrônicos que são completamente preenchidos ($2s^2$ para Be) ou semipreenchidos ($2p^3$ para N). Os átomos próximos (B e O) têm um elétron adicional que pode ser removido com facilidade comparativa. No boro, o elétron mais externo, um $2p$, tem energia significativamente maior (número quântico l maior) do que os orbitais $1s$ e $2s$ preenchidos e, portanto, é mais facilmente removido do que um elétron $2s$ de Be. No oxigênio, o quarto elétron $2p$ deve emparelhar-se com outro elétron de $2p$; a ocupação deste orbital por dois elétrons é

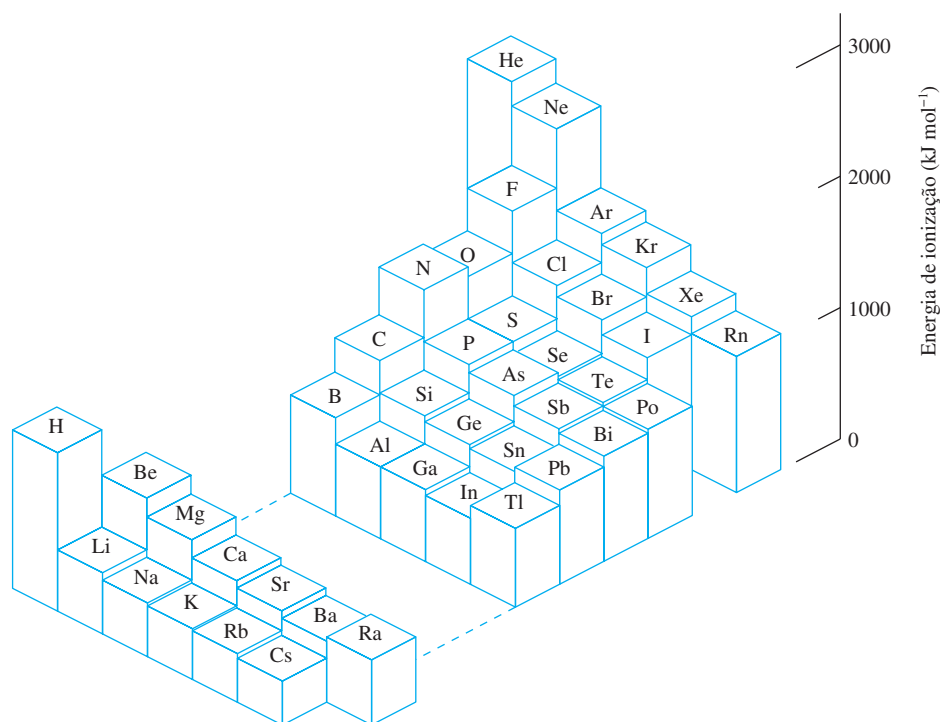


FIGURA 8.3 Energias de ionização dos elementos do grupo representativo.

(Dados de C. E. Moore, *Potentials and Ionization Limits Derived from the Analyses of Optical Spectra*, National Standard Reference Data Series, U. S. National Bureau of Standards, NSRDS-NBS 34, Washington, DC, 1970.)

acompanhada por um aumento da repulsão elétron-elétron (o termo II_c descrito na Seção 2.2.3) que facilita a perda de um elétron. As Figuras 8.3 e 2.13 fornecem outros exemplos deste fenômeno, e os valores tabulados das energias de ionização estão no Apêndice B-2.

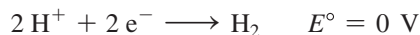
8.1.4 Propriedades químicas

Os esforços para encontrar semelhanças na química dos elementos do grupo representativo começaram antes da formulação da tabela periódica moderna. Os paralelos mais fortes estão dentro de cada grupo. Por exemplo, os metais alcalinos e os halogênios, respectivamente, exibem muitas propriedades similares dentro de seus grupos. Também foram reconhecidas semelhanças entre alguns elementos diagonalmente ao longo da tabela periódica (canto superior esquerdo ao canto inferior direito). A Figura 8.2 mostra que as eletronegatividades ao longo das diagonais são semelhantes. Por exemplo, os valores ao longo da diagonal de B até Te variam de 1,9 a 2,2. Outras semelhanças “diagonais” incluem as solubilidades anormalmente baixas de LiF e MgF_2 (uma consequência dos tamanhos pequenos de Li^+ e Mg^{2+} , que levam às altas energias de rede nestes compostos iônicos), semelhanças na solubilidade dos carbonatos e hidróxidos de Be e Al e a formação de estruturas tridimensionais complexas baseadas nos tetraedros SiO_4 e BO_4 . Esses paralelos, muitas vezes, podem ser explicados com base nas semelhanças em tamanhos e estruturas eletrônicas dos compostos em questão.

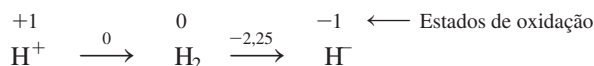
As propriedades dos elementos do grupo representativo do segundo período (Li até Ne) muitas vezes são significativamente diferentes das propriedades dos outros elementos no mesmo grupo. Por exemplo, F_2 tem uma energia de ligação muito mais baixa (159 kJ mol^{-1}) do que o esperado por extrapolação das energias de ligação de Cl_2 (243 kJ mol^{-1}), Br_2 (193 kJ mol^{-1}) e I_2 (151 kJ mol^{-1}); HF é um ácido fraco em solução aquosa, enquanto HCl , HBr e HI são todos ácidos fortes; ligações múltiplas entre átomos de carbono são muito mais comuns do que ligações múltiplas entre outros elementos no Grupo 14; e a ligação do hidrogênio é muito mais forte com compostos de F, O e N do que com os compostos de outros elementos em seus grupos. A química distinta dos elementos do segundo período muitas vezes está relacionada com os pequenos tamanhos atômicos e a alta eletronegatividade relacionada desses elementos.

Reações de oxidação-redução

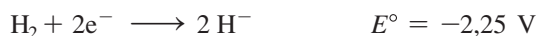
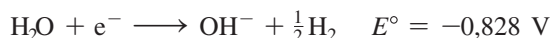
Vários diagramas foram planejados para comunicar as estabilidades termodinâmicas relativas de espécies comuns que contêm o mesmo elemento em estados de oxidação diferentes. Por exemplo, o hidrogênio apresenta estados de oxidação de -1, 0 e +1. Em solução aquosa ácida em condições padrão (1 M H^+), as semirreações de redução associadas com os pares redox +1/0 e 0/-1 são:



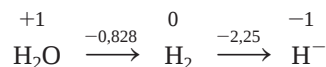
Estes estados de oxidação e seus potenciais padrões de redução^{III} podem ser representados em um **diagrama de Latimer**,³ com os estados de oxidação diminuindo da esquerda para a direita (da espécie mais oxidada para a mais reduzida):



As semirreações são associadas com esses pares redox de hidrogênio em solução básica (OH^- 1M)



e o diagrama de Latimer correspondente é



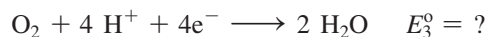
Os diagramas de Latimer para o oxigênio são



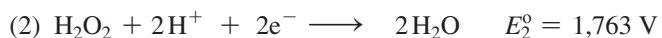
Potenciais para os pares não adjacentes de substâncias (aqueles que compartilham uma espécie comum em suas semirreações de redução) podem ser convenientemente derivados, como o exemplo a seguir descreve.

EXEMPLO 8.1

Determine o potencial padrão de redução para o par redox de O_2/H_2O em ácido:



Essas espécies compartilham H_2O_2 em suas semirreações de redução correspondentes. A adição destas semirreações fornece a semirreação O_2/H_2O :



^{III} A semirreação $2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$ é usada como o padrão de referência para os potenciais de eletrodos em soluções ácidas; sua tensão em condições padrão é zero.

Como a voltagem não é uma função de estado, obtemos E_3° adicionando os valores de ΔG° , observando que $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$:

$$\begin{aligned}\Delta G_3^\circ &= \Delta G_1^\circ + \Delta G_2^\circ \\ -nFE_3^\circ &= (-nFE_1^\circ) + (-nFE_2^\circ) \quad F = 96485 \text{ C/mol}^{-1} \\ (-4 \text{ mol})F(E_3^\circ) &= (-2 \text{ mol})F(0,695 \text{ V}) + (-2 \text{ mol})F(1,763 \text{ V}) \\ E_3^\circ &= 1,23 \text{ V}\end{aligned}$$

(E_3° é a média de E_1° e E_2° neste caso, apenas porque as semirreações somadas requerem o mesmo número de moles de elétrons.)

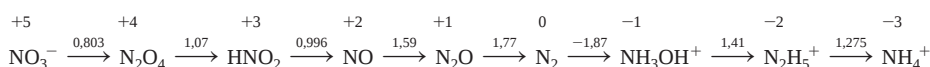
EXERCÍCIO 8.1 Determine o potencial padrão de redução para $\text{H}_2\text{O} + 2e^- \longrightarrow \text{OH}^- + \text{H}^-$ em solução básica.

O diagrama de Latimer para o oxigênio em solução ácida mostra que uma tensão mais baixa está associada com o par 0/–1 do que com o par –1/–2. Isso indica que o H_2O_2 é suscetível a **desproporcionamento** em ácido, onde o H_2O_2 se decompõe através de $2\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$. A espontaneidade (ΔG° negativo) associada ao desproporcionamento pode ser mostrada pela determinação de ΔG° usando as voltagens padrão (Exercício 8.2).

EXERCÍCIO 8.2

Use as voltagens padrão no diagrama de Latimer para o oxigênio para mostrar que $\Delta G^\circ < 0$ para o desproporcionamento de H_2O_2 em solução ácida.

Diagramas de Latimer (Apêndice B-7) resumem muitas semirreações. Eles também permitem a construção de **diagramas de Frost** para ilustrar a potência relativa de espécies como agentes oxidantes e redutores. Por exemplo, considere o diagrama de Latimer para o nitrogênio em solução ácida:



O **diagrama de Frost** na **Figura 8.4** é construído a partir deste diagrama de Latimer. Um diagrama de Frost é um gráfico de nE° versus o *estado de oxidação*, onde nE° é proporcional à ΔG° das semirreações (porque $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$). Ao plotar pontos em um diagrama de Frost, n é igual à *mudança no estado de oxidação* do elemento em questão, com o nE° expresso em volts. Para a criação do diagrama de Frost, cada redução é considerada formalmente como uma semirreação com *uma quantidade de matéria (mol) de átomos* do elemento passando pela mudança de estado de oxidação; os *mols* dos elétrons envolvidos são iguais em magnitude à mudança de estado de oxidação do elemento a ser examinado. Isso é ilustrado descrevendo-se como construir o diagrama de Frost para o nitrogênio (Figura 8.4).

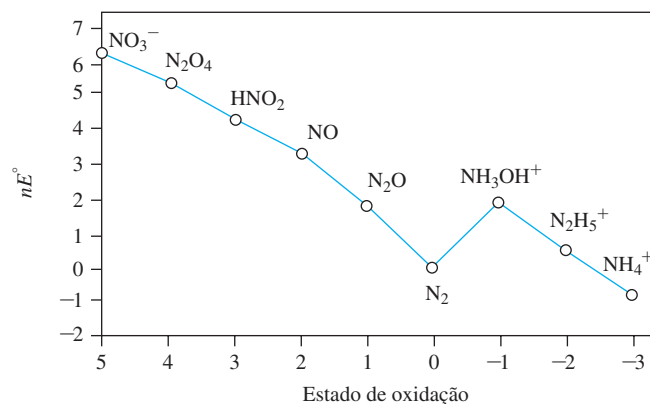
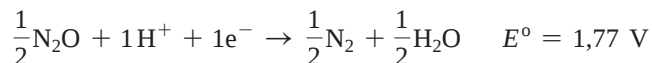


FIGURA 8.4 Diagrama de Frost para compostos de nitrogênio em ácido.

Vamos começar colocando a substância com o elemento no estado de oxidação zero (no caso, N_2) em (0,0) como referência. Os outros pontos são plotados sequencialmente, a partir deste ponto de referência usando as semirreações de redução do diagrama de Latimer. Por exemplo, o diagrama de Latimer indica que E° para $N_2O \longrightarrow N_2$ é igual a 1,77 V. A semirreação balanceada é



como N é reduzido de um estado de oxidação de +1 para 0. Para o diagrama de Frost, precisamos calcular com base em uma quantidade de matéria (*mol*) de átomos de nitrogênio, passando por uma mudança no estado de oxidação:



O número de *mols* de elétrons é igual à magnitude da mudança de estado de oxidação para o nitrogênio. E° fica inalterado porque a voltagem é uma proporção (Joules/coulomb).

A mudança de estado de oxidação N é -1 (redução de 1 para 0), então $nE^\circ = (-1)(1,77 \text{ V}) = -1,77 \text{ V}$ e o ponto para N_2O no diagrama de Frost é colocado em (1;1,77), onde 1 é o estado de oxidação de N em N_2O . A redução de $N_2O \longrightarrow N_2$ é acompanhada por uma *diminuição* em nE° de 1,77 V; N_2O é 1,77 V mais alta em relação a N_2 no eixo nE° .

Em seguida, considere a localização de NH_3OH^+ no diagrama de Frost. Como $N_2 \longrightarrow NH_3OH^+$ apresenta uma mudança de estado de oxidação de N de -1 (0 para -1), e $E^\circ = -1,87 \text{ V}$, $nE^\circ = (-1)(-1,87 \text{ V}) = 1,87 \text{ V}$; o ponto para NH_3OH^+ é colocado em (-1;1,87), 1,87 V maior no eixo nE° em relação a N_2 .

A redução $NH_3OH^+ \longrightarrow N_2H_5^+$ representa uma mudança do estado de oxidação N de -1 (-1 a -2), $E^\circ = 1,41 \text{ V}$, e $nE^\circ = (-1)(1,41 \text{ V}) = -1,41 \text{ V}$. O ponto para $N_2H_5^+$ é posicionado em (-2;0,46), onde 0,46 V é 1,41 V mais baixo que 1,87 V (o valor nE° para NH_3OH^+). (Lembre-se de que -2 é o estado de oxidação do nitrogênio em $N_2H_5^+$).

Os outros pontos são deduzidos da mesma forma, considerando-se cada redução sucessiva no diagrama de Latimer. Conectando os pontos, completa-se o diagrama de Frost.

EXERCÍCIO 8.3

Deduzir as posições dos pontos para NO_3^- , N_2O_4 , HNO_2 , NO e NH_4^+ na Figura 8.4.

Como o diagrama de Frost é útil? As inclinações das linhas conectando duas espécies são proporcionais à ΔG° e $-E^\circ$ para a semirreação envolvendo estas espécies. Uma aplicação é a determinação de potenciais de redução, não diretamente fornecidos no diagrama de Latimer. Por exemplo, o potencial de redução para $N_2O \longrightarrow NH_3OH^+$ pode ser deduzido. Como a inclinação da linha que conecta esses pontos (não mostrados na Figura 8.4) é positiva ($\Delta(nE^\circ) > 0$), e a mudança no estado de oxidação é negativa (+1 para -1, $n = -2$) podemos afirmar imediatamente que o potencial de $N_2O \longrightarrow NH_3OH^+$ será negativo. As coordenadas para N_2O (1;1,77) e NH_3OH^+ (-1;1,87) indicam que a diferença de nE° entre estas espécies é 0,10. Se $\Delta(nE^\circ) = 0,10$ e $n = -2$, então $E^\circ = \frac{0,10 \text{ V}}{-2} = -0,05 \text{ V}$ e $N_2O \xrightarrow{-0,05} NH_3OH^+$

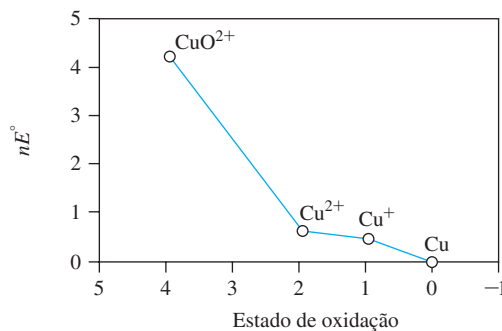


FIGURA 8.5 Diagrama de Frost para o cobre em ácido.

Os diagramas de Frost são mais comumente usados para fazer afirmações descritivas sobre as reações. Por exemplo, considere a adição de Cu em HNO_3 1 M. O diagrama de Frost para Cu (**Figura 8.5**) indica que a inclinação associada com Cu^+/Cu é menos pronunciada do que a de $\text{NO}_3^-/\text{N}_2\text{O}_4$ na Figura 8.4; isto significa que NO_3^- espontaneamente oxidará Cu para Cu^+ em solução ácida. A inclinação $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ subsequente é ainda menor em magnitude, então ocorre oxidação imediata para Cu^{2+} ; uma concentração significativa de Cu^+ nunca se acumula.^{IV} A inclinação $\text{CuO}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ é mais íngreme do que aquela que conecta qualquer oxidante potencial na Figura 8.4, então, Cu^{2+} não pode ser mais oxidado e +2 é o estado de oxidação mais estável do cobre nesta reação. Se Cu estiver presente em excesso, a Figura 8.4 indica que N_2 é o produto termodinâmico esperado contendo nitrogênio, porque todos os pares redox de $\text{NO}_3^-/\text{N}_2\text{O}_4$ para $\text{N}_2\text{O}/\text{N}_2$ possuem inclinações mais íngremes do que o par Cu^{2+}/Cu . No entanto, a evolução de NO e a lenta taxa de formação de N_2 impedem cineticamente N_2 de ser um produto quando Cu em excesso e HNO_3 1 M forem misturados. A rica química do nitrogênio é discutida na Seção 8.7.

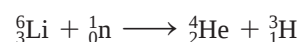
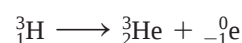
EXERCÍCIO 8.4

Use as voltagens padrão nos diagramas de Latimer para o hidrogênio em soluções ácidas e básicas para construir diagramas de Frost.

8.2 Hidrogênio

A posição do hidrogênio na tabela periódica tem sido contestada. Sua configuração eletrônica, $1s^1$, é semelhante às configurações de elétrons de valência dos metais alcalinos (ns^1); por isso, o hidrogênio é mais comumente listado na tabela periódica no topo do Grupo 1. No entanto, o hidrogênio tem pouca semelhança química com os metais alcalinos. O hidrogênio tem também um elétron a menos de uma configuração de gás nobre e poderia ser classificado com os halogênios. Contudo, o hidrogênio tem apenas semelhanças limitadas com os halogênios – por exemplo, na formação de uma molécula diatômica e um íon de carga 1–. Uma terceira possibilidade é colocar o hidrogênio no Grupo 14 acima de carbono: ambos os elementos possuem níveis de elétrons de valência semipreenchidos, são de eletronegatividade semelhante e geralmente formam ligações covalentes ao invés de ligações iônicas. Nós preferimos não encaixar o hidrogênio em nenhum grupo em especial; o hidrogênio é suficientemente exclusivo e merece uma consideração separada.

O hidrogênio é de longe o elemento mais abundante no universo (e no sol) e é o terceiro elemento mais abundante na crosta da Terra (principalmente em seus compostos). O elemento ocorre como três isótopos: hidrogênio comum, ou *próton*, ^1H ; *deutério*, ^2H ou D; e *trítio*, ^3H ou T. Tanto o ^1H quanto o ^2H têm núcleos estáveis; ^3H sofre decaimento β (à direita) e tem uma meia-vida de 12,35 anos. O hidrogênio de ocorrência natural é 99,985% ^1H e essencialmente todo o restante é de ^2H ; apenas traços de ^3H radioativo são encontrados no planeta. Compostos de deutério são usados como solventes para espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) e em estudos cinéticos de reações envolvendo ligações de hidrogênio (efeitos do isótopo deutério). O trítio é produzido em reatores nucleares por bombardeamento de núcleos de ^6Li com nêutrons (à direita). O trítio tem aplicações como um marcador – por exemplo, para estudar o movimento da água do solo – e para estudar a absorção de hidrogênio por metais e a adsorção de hidrogênio em superfícies metálicas. O trítio também é utilizado como fonte de energia para “relógios de trítio” e outros dispositivos de cronometragem. Algumas das propriedades físicas importantes dos isótopos de hidrogênio são listadas na **Tabela 8.2**.



^{IV} Neste caso, a inclinação associada com o par Cu^{2+}/Cu é inferior em magnitude a do par $\text{NO}_3^-/\text{N}_2\text{O}_4$, então espera-se que haja uma oxidação essencialmente imediata de Cu para Cu^{2+} .

8.2.1 Propriedades químicas

O hidrogênio pode ganhar um elétron para alcançar uma configuração de gás nobre na formação de hidreto, H^- . Os metais alcalinos e alcalino-terrosos formam hidretos que são essencialmente iônicos e contém evidentes íons H^- . O íon hidreto é um potente agente redutor; ele reage com a água e com outros solventes próticos para gerar H_2 :



Os íons hidreto também atuam como ligantes na ligação com metais, com até nove hidrogênios sobre um único metal, como em ReH_9^{2-} . Os hidretos do grupo representativo, como BH_4^- e AlH_4^- , são importantes agentes redutores para a síntese química. Embora tais complexos sejam nomeados “hidretos”, sua ligação é essencialmente covalente, sem íons H^- definidos.

A referência ao “íon hidrogênio”, H^+ , é comum. No entanto, em solução, o tamanho extremamente pequeno do próton (raio de aproximadamente $1,5 \times 10^{-3}$ pm) leva a uma densidade de carga extremamente elevada e exige que H^+ seja associado com as moléculas de solventes ou solutos através de ligações de hidrogênio. Em solução aquosa, uma descrição mais correta é $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$, embora tenham sido identificadas espécies maiores tais como H_9O_4^+ .

A combustibilidade do hidrogênio, com a falta de subprodutos poluentes, torna o hidrogênio atraente como um combustível. Como combustível para automóveis e ônibus, o H_2 fornece mais energia por unidade de massa do que a gasolina, sem produzir subprodutos prejudiciais como o monóxido de carbono, o dióxido de enxofre e os hidrocarbonetos residuais.

TABELA 8.2 Propriedades do hidrogênio, deutério e trítio

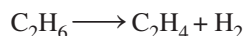
Isótopo	Abundância (%)	Massa atômica	Propriedades das moléculas, X_2			
			Ponto de fusão (K)	Ponto de ebulição (K)	Temperatura crítica (K) ^a	Entalpia de dissociação (kJ mol^{-1} a 25 °C)
Prótio (^1H), H	99,985	1,007825	13,957	20,30	33,19	435,88
Deutério (^2H), D	0,015	2,014102	18,73	23,67	38,35	443,35
Trítio (^3H), T	$\sim 10^{-16}$	3,016049	20,62	25,04	40,6 (calc)	446,9

Fontes: dados de abundância e massa atômica de I. Mills, T. Cuitos, K. Homann, N. Kallay e K. Kuchitsu, eds., *Quantities, Units, and Symbols in Physical Chemistry*, International Union of Pure and Applied Chemistry, Blackwell Scientific Publications, Oxford UK, 1988. Outros dados são de N. N. Greenwood e A. Earnshaw *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Elmsford, NY, 1984.

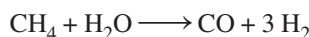
^a A temperatura mais alta na qual um gás pode ser condensado para um líquido

Um desafio é desenvolver processos práticos térmicos ou fotoquímicos para gerar hidrogênio a partir de sua fonte mais abundante: a água.⁴

H_2 é preparado industrialmente por “craqueamento” dos hidrocarbonetos de petróleo com catalisadores sólidos, também formando alcenos



ou pela reforma a vapor de gás natural, normalmente usando um catalisador de níquel



O hidrogênio molecular é um reagente importante, especialmente na hidrogenação industrial de moléculas orgânicas insaturadas. As hidrogenações catalisadas por metais de transição serão discutidas no Capítulo 14.

8.3 Grupo 1: os metais alcalinos

Sais de metais alcalinos, em particular o cloreto de sódio, têm sido utilizados desde a antiguidade. No início dos tempos, o sal já era usado para a preservação e para condimentar os alimentos. No entanto, por causa da dificuldade de reduzir íons de metais alcalinos, os elementos não

foram isolados até um tempo comparativamente recente. Dois dos metais alcalinos, o sódio e o potássio, são essenciais para a vida humana; sua regulação cuidadosa é importante no tratamento de uma variedade de condições médicas.

8.3.1 Os elementos

Potássio e sódio foram os primeiros isolados em 1807 por Davy como produtos da eletrólise de KOH e NaOH fundidos. Em 1817, Arfvedson reconheceu similaridades entre as solubilidades dos compostos de lítio e os de sódio e potássio. No ano seguinte, Davy também isolou o lítio por eletrólise de Li_2O fundido. Césio e rubídio foram descobertos com a ajuda do espectroscópio em 1860 e 1861, respectivamente; e foram nomeados segundo as cores das linhas mais proeminentes (em latim, *caesius*, “azul celeste”, *rubidus*, “vermelho escuro”). Frâncio não foi identificado até 1939 como um isótopo radioativo de curta duração, do decaimento nuclear do actínio.

Os metais alcalinos são prateados – com exceção do césio, que tem uma aparência dourada – sólidos altamente reativos tendo baixos pontos de fusão. Eles normalmente são armazenados em óleo não reativo para evitar a oxidação e são moles o suficiente para serem cortados com uma faca ou espátula. Seus pontos de fusão diminuem com o aumento do número atômico, porque ligações metálicas entre os átomos os tornam mais fracos com o aumento de tamanho atômico. As propriedades físicas dos metais alcalinos estão resumidas na **Tabela 8.3**.

8.3.2 Propriedades químicas

Os metais alcalinos são muito semelhantes em suas propriedades químicas, que são regidas pela facilidade com que podem perder um elétron (os metais alcalinos têm as energias de ionização mais baixas de todos os elementos) e alcançam uma configuração de gás nobre. Todos são excelentes agentes redutores. Os metais reagem vigorosamente com a água para formar hidrogênio; por exemplo,



Essa reação é altamente exotérmica, e o hidrogênio formado pode inflamar-se no ar, às vezes explosivamente. A força desta reação aumenta, conforme descemos no grupo dos metais alcalinos. Precauções especiais devem ser tomadas para impedir que estes metais entrem em contato com a água.

Metais alcalinos reagem com o oxigênio para formar óxidos, peróxidos e superóxidos, dependendo do metal. A combustão no ar produz os seguintes produtos:^V

TABELA 8.3 Propriedades dos elementos do Grupo 1: os metais alcalinos

Elemento	Energia de ionização (kJ mol^{-1})	Afinidade eletrônica (kJ mol^{-1})	Ponto de fusão ($^{\circ}\text{C}$)	Ponto de ebulição ($^{\circ}\text{C}$)	Eletronegatividade	$E^{\circ}(\text{M}^+ \longrightarrow \text{M})(\text{V})^a$
Li	520	60	180,5	1347	0,912	−3,04
Na	496	53	97,8	881	0,869	−2,71
K	419	48	63,2	766	0,734	−2,92
Rb	403	47	39,0	688	0,706	−2,92
Cs	376	46	28,5	705	0,659	−2,92
Fr	400 ^{b,c}	60 ^{b, d}	27		0,7 ^b	−2,9 ^d

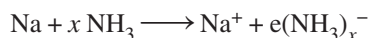
Fontes: dados de energias de ionização citados neste capítulo são de C. E. Moore, *Ionization Potentials and Ionization Limits Derived from the Analyses of Optical Spectra*, National Standard Reference Data Series, U.S. National Bureau of Standards, NSRDS-NBS 34, Washington, DC, 1970, salvo indicação em contrário. Valores de afinidade eletrônica listados neste capítulo são de H. Hotop e W. C. Lineberger, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1985**, *14*, 731. Potenciais-padrão de eletrodos listados neste capítulo são de A. J. Bard, R. Parsons e J. Jordan, eds., *Standard Potentials in Aqueous Solutions*, Marcel Dekker (for IUPAC), New York, 1985. As eletronegatividades citadas neste capítulo são de J. B. Mann, T. L. Meek e L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 2780. Tabela 2. Outros dados são de N. N. Greenwood e A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Elmsford, NY, 1984, exceto onde anotado. J. Emsley, *The Elements*, Oxford University Press, New York, 1989. S. G. Bratsch, *J. Chem. Educ.*, **1988**, *65*, 34.

^a Solução aquosa, 25 $^{\circ}\text{C}$; ^b Valor aproximado; ^c J. Emsley, *The Elements*, Oxford University Press, New York, 1989; ^d S. G. Bratsch, *J. Chem. Educ.*, **1988**, *65*, 34.

^V Informações adicionais sobre superóxido, peróxido e outros íons contendo oxigênio serão fornecidas na Tabela 8.12.

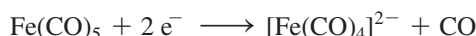
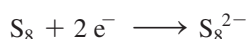
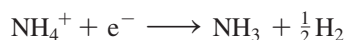
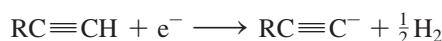
Metais alcalinos	Principal produto da combustão (produto menor)		
	Óxido	Peróxido	Superóxido
Li	Li ₂ O	(Li ₂ O ₂)	
Na	(Na ₂ O)	Na ₂ O ₂	
K			KO ₂
Rb			RbO ₂
Cs			CsO ₂

Os metais alcalinos se dissolvem em amônia líquida e outros solventes doadores, tais como aminas alifáticas (NR₃, em que R = alquila) e OP(NMe₂)₃, hexametildifosforamida, para dar soluções azuis que se acredita que contenham elétrons solvatados:

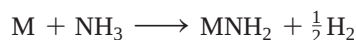


Por causa destes elétrons solvatados, as soluções diluídas dos metais alcalinos em amônia conduzem eletricidade melhor do que os compostos iônicos dissociados em soluções aquosas. Como a concentração dos metais alcalinos é maior em amônia líquida, a condutividade primeiramente declina, e depois aumenta. Em concentração suficientemente elevada, a solução adquire um brilho metálico bronze e uma condutividade comparável ao metal fundido. Soluções diluídas são paramagnéticas, com aproximadamente um elétron não pareado por átomo de metal, correspondente a um elétron solvatado por átomo de metal; este paramagnetismo diminui em altas concentrações. Estas soluções são menos densas do que a amônia líquida em si. Os elétrons solvatados podem ser vistos como a criação de cavidades para si próprios (raio estimado de aproximadamente 300 pm) no solvente, aumentando assim o volume significativamente. A cor azul, correspondente a uma banda de absorção larga, perto de 1500 nm que se estende para a faixa visível, é atribuída aos elétrons solvatados (íons de metais alcalinos são incolores). Em altas concentrações, as soluções de cor de bronze contêm ânions de metal alcalino, M⁻.

As soluções de metais alcalinos em amônia líquida são excelentes agentes redutores. Exemplos de reduções que podem ser efetuadas por essas soluções incluem:



As soluções de metais alcalinos são instáveis e sofrem decomposição lenta para formar amidas:



Os alcalino-terrosos Ca, Sr e Ba e os lantanídeos, Eu e Yb (os quais formam íons 2+) também se dissolvem na amônia líquida para dar elétrons solvatados. Os metais alcalinos participam dessa reação com mais eficiência e são mais amplamente utilizados para fins sintéticos.

Os cátions de metais alcalinos podem formar complexos com várias bases de Lewis. De especial interesse são as bases de Lewis cíclicas que têm vários átomos doadores que podem formar complexos, ou capturar, cátions. Exemplos de tais moléculas são mostrados na [Figura 8.6](#). O primeiro deles é um grande grupo de éteres cíclicos, conhecido como éteres “coroa”, que doam a densidade de elétrons para metais através de seus átomos de oxigênio. O segundo, de uma família de criptandos (ou criptados), pode ser ainda mais eficaz como uma gaiola com oito átomos doadores em torno de um metal central. Também ocorreu o desenvolvimento

de metalocoroas, que incorporam metais na estrutura da coroa.⁵ Um exemplo da estrutura básica de uma metalocoróa contendo ferro encontra-se na Figura 8.6. A importância destas estruturas foi reconhecida quando Cram, Pedersen e Lehn ganharam o Prêmio Nobel de Química em 1987.^{VI}

A capacidade de um criptando para aprisionar um cátion de metal alcalino varia de acordo com os tamanhos tanto da gaiola quanto do íon metálico: quanto melhor a correspondência entre estes tamanhos, mais eficazmente o íon pode ser preso. Este efeito é mostrado para os íons de metais alcalinos na Figura 8.7.

O maior dos cátions de metais alcalinos, Cs^+ , será preso mais eficazmente pelo maior criptando ([3.2.2]), e o menor, Li^+ , pelo menor criptando ([2.1.1]).^{VII} Correlações relacionadas encontram-se na Figura 8.7. Os criptandos desempenham um papel vital no estudo dos ânions de metais alcalinos (alcaletos).

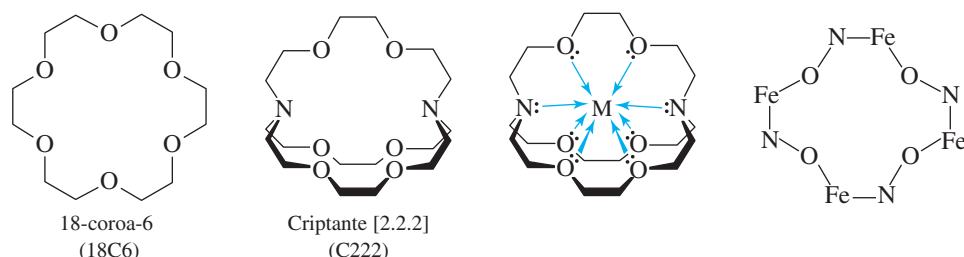
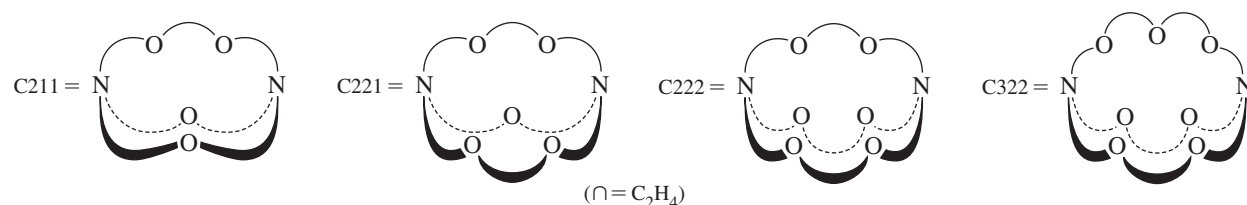


FIGURA 8.6 Um éter de coroa, um criptante, um íon metálico envolto em um criptante e uma metalocoróa.



Íon metálico alcalino (Raios, pm)					
Criptante (raio da cavidade)	Li^+ (79)	Na^+ (107)	K^+ (138)	Rb^+ (164)	Cs^+ (173)
C211 (80)	7,58	6,08	2,26	<2,0	<2,0
C221 (110)	4,18	8,84	7,45	5,80	3,90 ^a
C222 (140)	1,8	7,21	9,75	8,40	3,54
C322 (180)	<2,0	4,57	7,0	7,30	7,0

NOTA: essas constantes de formação foram obtidas em metanol: água 95:5

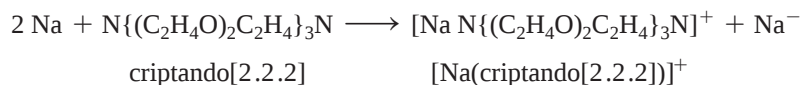
^a complexos criptandos: cátion 2:1 também podem estar presentes nessa mistura.

FIGURA 8.7 Criptandos de metais alcalinos e suas constantes de formação (relatado como $\log K_c$ para as reações de complexação). A constante de formação mais alta para cada criptante é indicada em negrito. Dados de J. L. Dye, *Progr. Inorg. Chem.*, **1984**, 32, 337.

^{VI} Seus discursos do Prêmio Nobel: D. J. Cram, *Angew. Chem.*, **1988**, 100, 1041; C. J. Pedersen, *Angew. Chem.*, **1988**, 100, 1053; J.-M. Lehn, *Angew. Chem.*, **1988**, 100, 91.

^{VII} Os números indicam o número de átomos de oxigênio em cada ponte entre os nitrogênios. Assim, criptando [3.2.2] tem uma ponte com três oxigênios e duas pontes com dois oxigênios, como mostrado na Figura 8.7.

Numerosos alcaletos foram relatados. O primeiro deles foi o íon sódio, Na^- , formado a partir da reação do sódio com o criptando $\text{N}\{(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2\text{C}_2\text{H}_4\}_3\text{N}$ na presença de etilamina:



Neste complexo, Na^- ocupa um local suficientemente distante dos átomos coordenadores N e O do criptando que pode ser visto como uma entidade separada; é formado como resultado do desproporcionamento do Na em Na^+ (circundado pelo criptando) mais Na^- . Íons alcaletos são conhecidos para os outros membros do Grupo 1 e de outros metais, especialmente aqueles para os quais uma carga de $1-$ dá origem a uma configuração eletrônica de s^2d^{10} . Íons alcaletos são potentes agentes redutores. O agente complexante deve ser altamente resistente à redução para evitar ser reduzido pelo alcaletos. Mesmo com agentes complexantes robustos, a maioria dos alcaletos é instável e sujeita à decomposição.

A estrutura cristalina do eletreto coroa éter tipo sanduíche $\text{Cs}^+(\text{15C5})_2\text{e}^-$ na **Figura 8.8(a)** mostra tanto a coordenação de dois anéis 15C5 para cada íon Cs^+ quanto a cavidade ocupada pelo elétron.⁶

A síntese de “hidreto de sódio inversa”, que contém sódio, Na^- , e um íon H^+ encapsulado em adamanzano **3**⁶ é notável (Figura 8.8(b)).⁷ O H^+ é fortemente coordenado por quatro átomos de nitrogênio no adamanzano.

O criptando *per-aza* TriPip222 (Figura 8.8(c)) é capaz de formar complexos com íons Na^+ e é extremamente robusto no sentido da redução. Em 2005, foi relatado que este criptando forma $\text{Na}(\text{TriPip222})^+\text{e}^-$, o primeiro eletreto a ser estável em temperatura ambiente. As cavidades dentro do $[\text{Na}(\text{TriPip222})]^+\text{e}^-$ cristalino acomodam os elétrons. O sodeto $[\text{Na}(\text{TriPip222})]^+\text{Na}^-$, com Na^- preso nas cavidades, também foi preparado (Figura 8.8(d))⁸

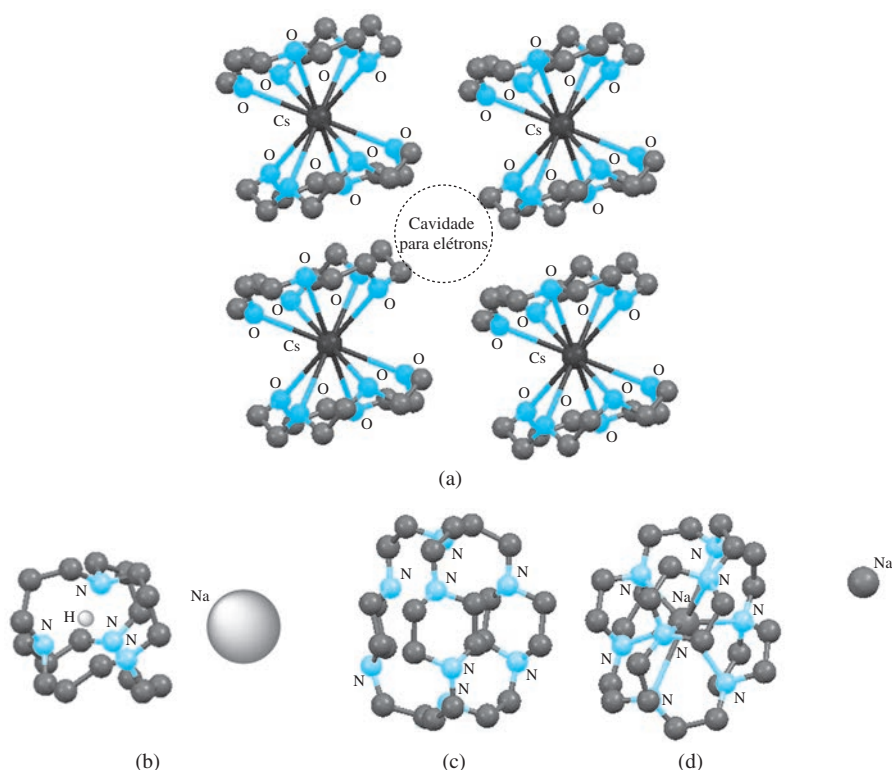


FIGURA 8.8 (a) $\text{Cs}^+(\text{15C5})_2\text{e}^-$, um eletreto éter de coroa. O cátion de cério está ligado aos átomos de oxigênio das moléculas 15C5. (b) Complexo adamanzano $\text{Na}^-\text{H}^+ \mathbf{3}^6$. (c) Criptante TriPip222. (d) $[\text{Na}(\text{TriPip222})]^+\text{Na}^-$. (Desenhos da estrutura molecular criados com dados CIF. A estrutura (b) é uma aproximação, porque apenas os dados CIF para adamanzano **3**⁶ protonado como um sal glicolato ($[\text{HOCH}_2\text{CO}_2]^-$) foram relatados. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para facilitar o entendimento.)

8.4 Grupo 2: os alcalino-terrosos

8.4.1 Os elementos

Os compostos de magnésio e cálcio são utilizados desde a antiguidade. Os antigos romanos usavam moinhos contendo cal (CaO) misturada com areia, e os antigos egípcios usaram gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) em emplastos para decorar suas tumbas. Estes dois alcalino-terrosos estão entre os elementos mais abundantes na crosta terrestre (cálcio é o quinto e magnésio, o sexto, em massa), e ocorrem em uma grande variedade de minerais. Estrôncio e bário são menos abundantes; mas como o magnésio e o cálcio, ocorrem comumente como sulfatos e carbonatos em seus depósitos minerais. Berílio é o quinto dos alcalino-terrosos em abundância e é obtido principalmente do berilo mineral, $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$. Todos os isótopos do rádio são radioativos (o isótopo de vida mais longa é o Ra^{226} , com uma meia-vida de 1600 anos). Pierre e Marie Curie foram os primeiros a isolar o rádio do mineral pechblenda em 1898. As propriedades físicas dos alcalino-terrosos são apresentadas na **Tabela 8.4**.

Átomos de elementos do Grupo 2 são menores do que os dos elementos do Grupo 1 vizinhos, como consequência da maior carga nuclear dos elementos do Grupo 2. Como resultado, os elementos do Grupo 2 são mais densos e têm energias de ionização mais elevadas do que os elementos do Grupo 1. Eles também têm pontos de fusão e ebulição mais altos e maiores entalpias de fusão e vaporização (Tabelas 8.3 e 8.4). O berílio é usado em ligas com cobre, níquel e outros metais. Quando adicionado em pequenas quantidades ao cobre, o berílio aumenta muito a força da liga, melhora a resistência à corrosão e preserva a alta condutividade. Esmeraldas e águas-marinhas são obtidas a partir de dois tipos de berílio: as cores verdes e azuis destas pedras são o resultado de pequenas quantidades de cromo e outras impurezas. Ligas contendo magnésio são usadas como materiais de construção relativamente leves, mas fortes. O rádio foi historicamente usado no tratamento de tumores por câncer.

8.4.2 Propriedades químicas

Os elementos do Grupo 2, com exceção do berílio, têm propriedades químicas muito similares; grande parte de sua química é governada por sua tendência a perder dois elétrons para alcançar uma configuração eletrônica de gás nobre. Os elementos do Grupo 2 são bons agentes redutores.

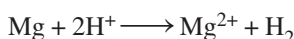
TABELA 8.4 Propriedades dos elementos do Grupo 2: os alcalino-terrosos

Elemento	Energia de ionização (kJ mol^{-1})	Afinidade eletrônica (kJ mol^{-1}) ^b	Ponto de fusão ($^{\circ}\text{C}$)	Ponto de ebulição ($^{\circ}\text{C}$)	Eletronegatividade	E° ($\text{M}^{2+} + 2\text{e}^{-} \longrightarrow \text{M}$) (V) ^a
Be	899	-50	1287	2500 ^b	1,576	-1,97
Mg	738	-40	649	1105	1,293	-2,36
Ca	590	-30	839	1494	1,034	-2,84
Sr	549	-30	768	1381	0,963	-2,89
Ba	503	-30	727	1850 ^b	0,881	-2,92
Ra	509	-30	700 ^b	1700 ^b	0,9 ^b	-2,92

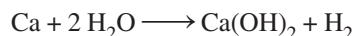
Fonte: dados de energias de ionização citados neste capítulo são de C. E. Moore, *Ionization Potentials and Ionization Limits Derived from the Analyses of Optical Spectra*, National Standard Reference Data Series, U.S. National Bureau of Standards, NSRDS-NBS 34, Washington, DC, 1970, salvo indicação em contrário. Valores de afinidade eletrônica listados neste capítulo são de H. Hotop e W. C. Lineberger, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1985**, 14, 731. Os potenciais-padrão de eletrodos listados neste capítulo são de A. J. Bard, R. Parsons e J. Jordan, eds., *Standard Potentials in Aqueous Solutions*, Marcel Dekker (for IUPAC), New York, 1985. As eletronegatividades citadas neste capítulo são de J. B. Mann, T. L. Meek e L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 2780. Tabela 2. Outros dados são de Greenwood N. N. Greenwood e A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Elmsford, NY, 1984, exceto onde anotado.

^a Solução aquosa, a 25 $^{\circ}\text{C}$; ^b Valores aproximados

Embora não tão violentamente reativos com a água quanto os metais alcalinos, todos os alcalino-terrosos reagem com ácidos para gerar hidrogênio. Por exemplo, o magnésio reage como:



A habilidade redutora desses elementos aumenta com seu número atômico (Tabela 8.4). O cálcio e os alcalino-terrosos mais pesados reagem com água para gerar hidrogênio:



O berílio é visivelmente diferente dos outros alcalino-terrosos em suas propriedades químicas. O menor dos alcalino-terrosos participa principalmente de ligações covalentes. Embora $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ seja conhecido, íons Be^{2+} são raramente encontrados. O berílio e seus compostos são extremamente tóxicos. Apesar de haletos de berílio (BeX_2) poderem ser monoméricos e lineares em fase gasosa (Seção 3.1.4), na fase sólida as moléculas polimerizam para formar cadeias com pontes de halogênios com coordenação tetraédrica em torno do berílio (Figura 8.9). O hidreto de berílio (BeH_2) também é polimérico no estado sólido com pontes de hidrogênio. A ligação em três centros envolvida na formação de pontes com halogênios, hidrogênio e outros átomos e grupos é também comumente encontrada na química dos elementos do Grupo 13 (Seção 8.5).

Entre os compostos de magnésio mais quimicamente úteis estão os reagentes de Grignard (RMgX (R = alquila ou arila, X = haleto)). Estes reagentes são complexos em sua estrutura e função, consistindo de uma variedade de espécies em solução, relacionadas pelos balanceamentos (Figura 8.10). As posições relativas destes equilíbrios, e as concentrações das diferentes espécies são afetadas pela natureza do grupo R e do halogênio, do solvente e pela temperatura. Os reagentes de Grignard podem ser usados para sintetizar uma vasta gama de compostos orgânicos, incluindo álcoois, aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres, tióis e aminas.^{VIII}

As clorofilas contêm magnésio e são essenciais na fotossíntese. A abundância, a acessibilidade em todo o mundo, o baixo custo e a compatibilidade ambiental do cálcio motivam sua aplicação em catálise.⁹

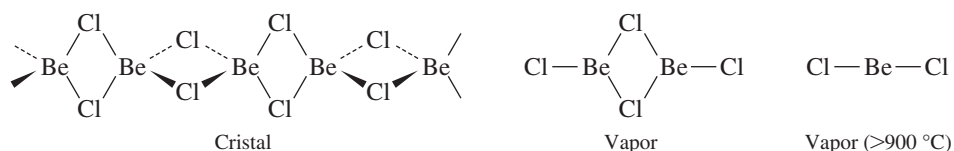


FIGURA 8.9 Estrutura do BeCl_2 .

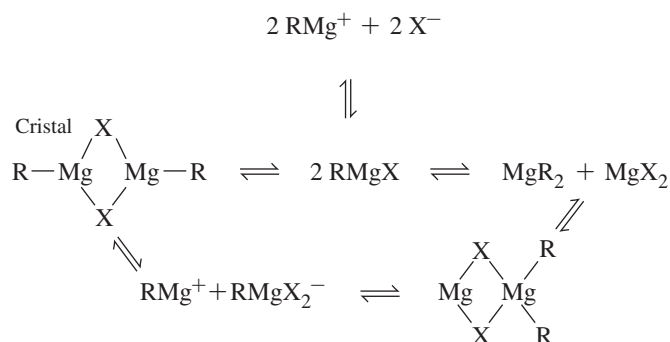


FIGURA 8.10 Equilíbrios dos reagentes de Grignard.

^{VIII} Desde sua descoberta original por Victor Grignard, em 1900, o desenvolvimento desses reagentes foi revisto. Ver Bull. Soc. Chim. France, **1972**, 2127–2186. Ver também D. Seyferth, *Organometallics*, **2009**, 28, 1598 para uma discussão dos pontos mais importantes da história dos reagentes de Grignard.

O cimento Portland – uma mistura de aluminatos, ferratos e silicatos de cálcio – é um dos materiais de construção mais importantes do mundo, com a produção mundial anual superior a 10^{12} kg. Quando misturado com água e areia, por hidratação lenta, o cimento se torna concreto. Água e hidróxido se unem a outros componentes em cristais muito fortes.

8.5 Grupo 13

8.5.1 Os elementos

Elementos neste grupo incluem um não metal, boro e quatro elementos que são principalmente metálicos. As propriedades físicas destes elementos são mostradas na **Tabela 8.5**.

Boro

A química do boro é tão diferente da dos outros elementos neste grupo que merece discussão em separado. Quimicamente, o boro é um não metal; em sua tendência de formar ligações covalentes, compartilha mais semelhanças com o carbono e o silício do que com o alumínio e os outros elementos do Grupo 13. Como o carbono, o boro forma muitos hidretos; como o silício, forma minerais contendo oxigênio com estruturas complexas (boratos). Os compostos de boro são utilizados desde a antiguidade na preparação de esmaltes e vidros de borossilicato, mas o elemento provou ser extremamente difícil de purificar. O elemento puro tem uma grande diversidade de alótropos, muitos dos quais são baseados na unidade icosaédrica B_{12} .

Nos hidretos de boro, chamados *boranos*, o hidrogênio muitas vezes serve como uma ponte entre os átomos de boro, uma função raramente executada pelo hidrogênio na química do carbono. Como é possível para o hidrogênio servir como uma ponte? Uma maneira de abordar esta questão é considerar a ligação no diborano (B_2H_6 , estrutura na margem da página). O diborano tem doze elétrons de valência. Com a abordagem de Lewis, oito desses elétrons estão envolvidos na ligação com os hidrogênios terminais. Assim, quatro elétrons ficam responsáveis pela ligação nas pontes. Este tipo de ligação, envolvendo três átomos e dois elétrons ligantes por ponte, é descrito como *ligação três centros, dois elétrons*.¹⁰ Para entender este tipo de ligação, precisamos considerar as interações orbitais no diborano.

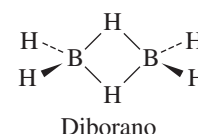
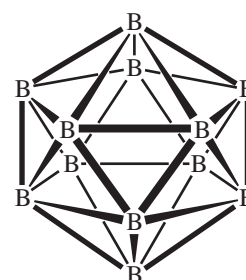


TABELA 8.5 Propriedades dos elementos do Grupo 13

Elemento	Energia de ionização (kJ mol ⁻¹)	Afinidade eletrônica (kJ mol ⁻¹)	Ponto de fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C)	Eletronegatividade
B	801	27	2180	3650 ^a	2,051
Al	578	43	660	2467	1,613
Ga	579	30 ^a	29,8	2403	1,756
In	558	30 ^a	157	2080	1,656
Tl	589	20 ^a	304	1457	1,789

Fonte: dados de energias de ionização citados neste capítulo são de C. E. Moore, *Ionization Potentials and Ionization Limits Derived from the Analyses of Optical Spectra*, National Standard Reference Data Series, U.S. National Bureau of Standards, NSRDS-NBS 34, Washington, DC, 1970, salvo indicação em contrário. Valores de afinidade eletrônica listados neste capítulo são de H. Hotop e W. C. Lineberger, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1985**, *14*, 731. Os potenciais-padrão de eletrodos listados neste capítulo são de A. J. Bard, R. Parsons e J. Jordan, eds., *Standard Potentials in Aqueous Solutions*, Marcel Dekker (for IUPAC), New York, 1985. As eletronegatividades citadas neste capítulo são de J. B. Mann, T. L. Meek e L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 2780, Tabela 2. Outros dados são de Greenwood N. N. Greenwood e A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Elmsford, NY, 1984, exceto onde anotado.

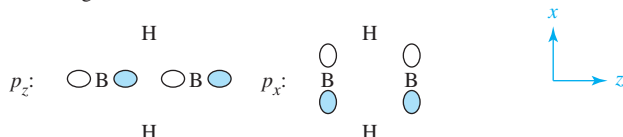
^a Valores aproximados

Vamos usar a abordagem de grupo orbital descrita na Seção 5.4, focalizando os átomos de boro e as pontes de hidrogênio. Os grupos de orbitais para estes átomos e suas representações irredutíveis correspondentes em simetria D_{2h} do diborano são mostrados na **Figura 8.11**. As possíveis interações entre os grupos de orbitais do boro e os grupos de orbitais do hidrogênio

nas pontes podem ser determinadas pela correspondência entre os rótulos das representações irreduzíveis. Por exemplo, um grupo de orbital em cada conjunto tem simetria B_{3u} . Isso envolve o grupo de orbital hidrogênio com lóbulos de sinal oposto e um dos grupos de orbitais do boro derivado de orbitais atômicos p_x . Os resultados (Figura 8.12) são dois orbitais moleculares de simetria b_{3u} , um ligante e um antiligante. O orbital ligante, com lóbulos abrangendo as duas pontes B—H—B, é principalmente responsável pela estabilidade das pontes.

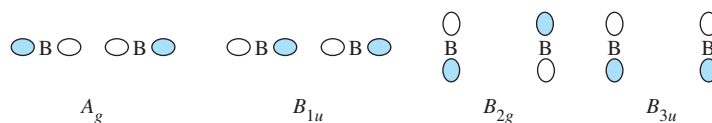
O outro grupo de orbital de hidrogênio tem simetria A_g . Dois grupos de orbitais do boro tem simetria A_g : um é derivado de orbitais p_z e o outro é derivado de orbitais s . Estes três grupos de orbitais têm energia semelhante. O resultado das interações A_g é a formação de três orbitais moleculares: um fortemente ligante, um fracamente ligante e um antiligante.^{IX} Os outros grupos de orbitais do boro, com simetria B_{1u} e B_{2g} , não participam nas interações com as pontes de hidrogênio. Essas interações estão resumidas na Figura 8.13.^X Três orbitais ligantes (Figura 8.14) desempenham um papel significativo em juntar os átomos de boro através das pontes de hidreto, dois de simetria de a_g e um de simetria b_{3u} .

Representação redutível para os orbitais p envolvidos na ligação com pontes de hidrogênios:



	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	
$\Gamma(p_z)$	2	2	0	0	0	0	2	2	$= A_g + B_{1u}$
$\Gamma(p_x)$	2	-2	0	0	0	0	2	-2	$= B_{2g} + B_{3u}$

As representações irreduzíveis têm as seguintes simetrias:



Representação redutível para os orbitais $1s$ envolvidos na ligação com pontes de hidrogênios:

	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
$\Gamma(1s)$	2	0	0	2	0	2	2	0

Este se reduz a $A_g + B_{3u}$, que têm as seguintes simetrias:

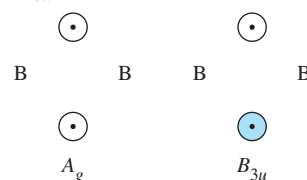


FIGURA 8.11 Grupo de orbitais do diborano.

^{IX} Um dos grupos de orbitais sobre os hidrogênios terminais também tem simetria A_g . A interação desse grupo de orbital com os outros orbitais de simetria A_g influencia a energia e a forma dos orbitais moleculares a_g mostradas na Figura 8.13, além de gerar um quarto orbital molecular antiligante a_g (não mostrado).

^X A Figura 8.13 não mostra as interações com os hidrogênios terminais. Um grupo de orbital de átomo terminal tem simetria B_{1u} e, portanto, interage com os grupos de orbitais B_{1u} do boro, resultando em orbitais moleculares que não são mais não ligantes.

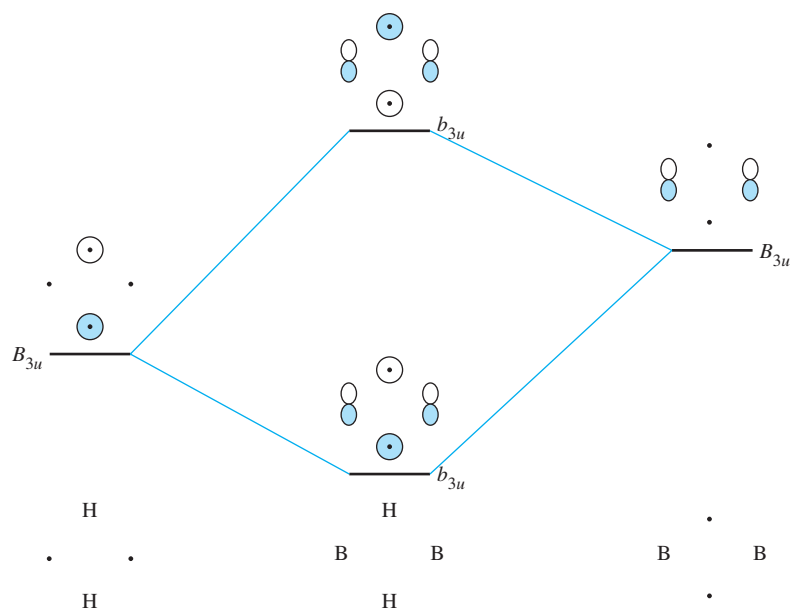


FIGURA 8.12 Interações orbitais B_{3u} no diborano.

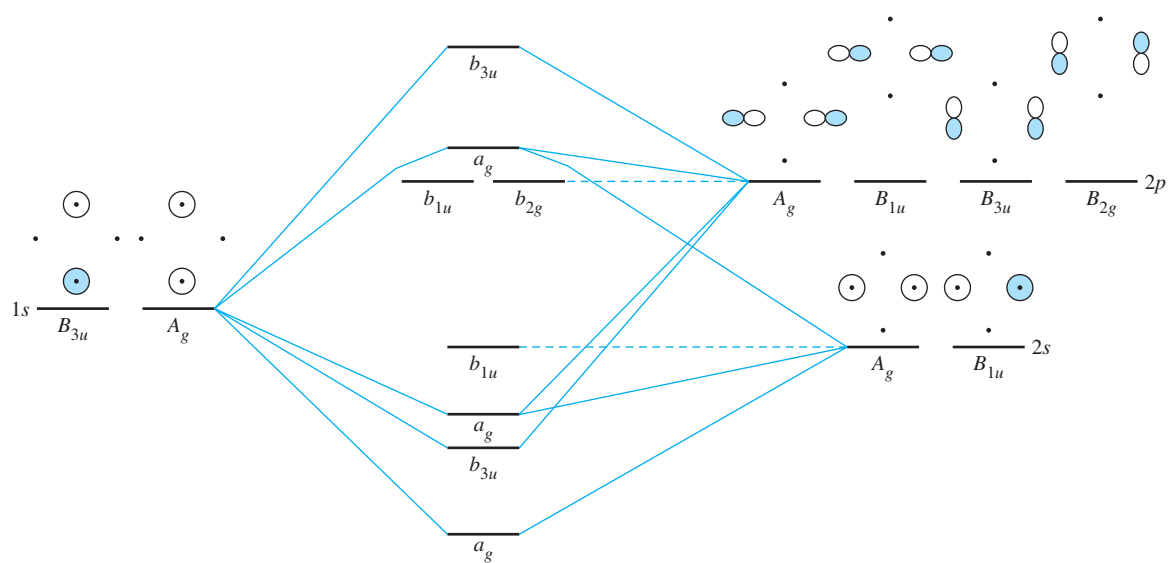


FIGURA 8.13 Interações orbitais de pontes no diborano.

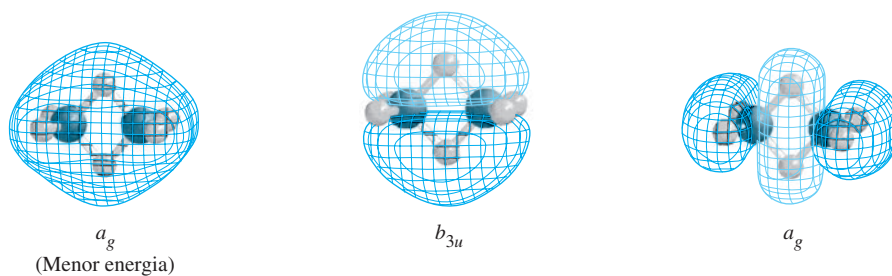
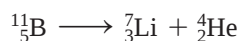
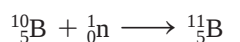


FIGURA 8.14 Orbitais ligantes envolvidos em pontes de hidrogênio no diborano. Os orbitais a_g também incluem contribuições de átomos H terminais.



As pontes de átomos de hidrogênio ocorrem em muitos boranos, assim como em carboranos, que contêm átomos de boro e de carbono dispostos em *clusters*. As pontes de hidrogênio e de grupos alquila são frequentemente encontradas na química do alumínio. Exemplos destes compostos encontram-se na [Figura 8.15](#).

Os boranos, carboranos e compostos relacionados são de interesse no campo da química que estuda *clusters*. A ligação em compostos de *cluster* é discutida no Capítulo 15.

O boro tem dois isótopos estáveis, ^{11}B (80,4% de abundância) e ^{10}B (19,6%). ^{10}B é um bom absorvedor de nêutrons. Esta propriedade foi aproveitada para uso no tratamento de tumores de câncer em um processo chamado de *terapia de captura de nêutrons pelo boro* (TCNB). Compostos contendo ^{11}B , tendo uma forte preferência por atração a sítios tumorais, em vez de a sítios saudáveis, podem ser irradiados com feixes de nêutrons. O subsequente decaimento nuclear emite partículas de alta energia, ${}^7_3\text{Li}$ e ${}^4_2\text{He}$ (partículas alfa), que podem matar o tecido canceroso adjacente. O desenvolvimento de reagentes contendo boro que podem ser concentrados seletivamente no tecido canceroso ao mesmo tempo em que evita o tecido saudável é um desafio. Várias estratégias têm sido tentadas.¹²

8.5.2 Outra química dos elementos do Grupo 13

Os trialeto de boro, BX_3 , são ácidos de Lewis (Capítulo 6). Esses compostos são monoméricos e planares – ao contrário do diborano, B_2H_6 e dos haletos de alumínio, Al_2X_6 (Seção 3.1.4).

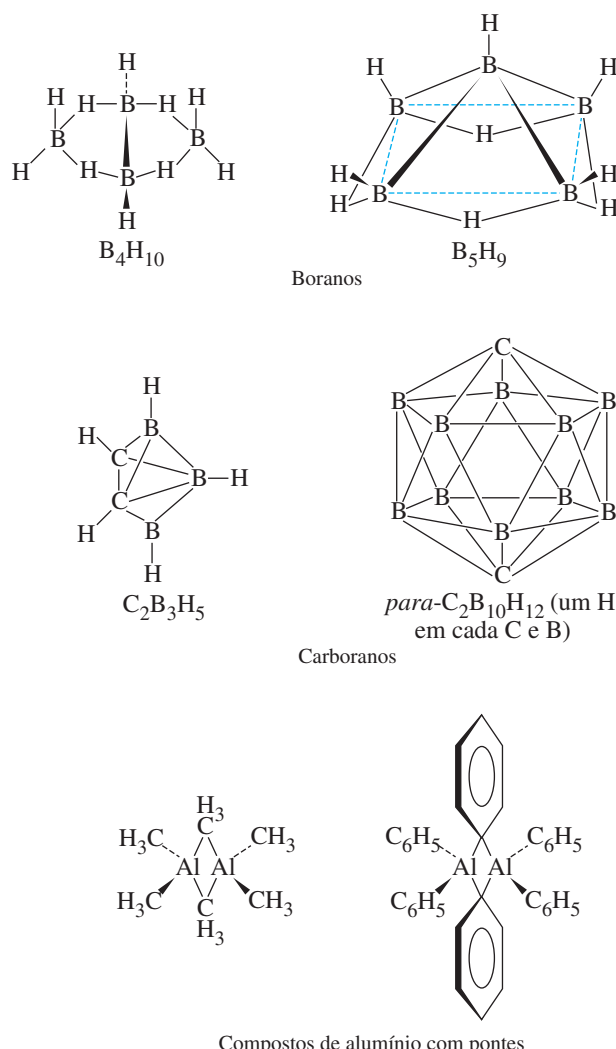
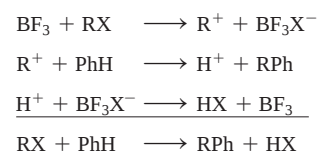


FIGURA 8.15 Boranos, carboranos e compostos de alumínio com pontes.

Como ácidos de Lewis, os tri-haletos de boro podem aceitar um par de elétrons de um haleto para formar íons tetra-haloborato, BX_4^- . Os catalisadores de haleto de boro atuam como aceptores de íons haleto, como na alquilação de Friedel-Crafts de hidrocarbonetos aromáticos (na margem da página).



A natureza metálica dos elementos no Grupo 13 aumenta para baixo, no grupo. Alumínio, gálio, índio e tálio formam íons 3+ pela perda de seus elétrons p de valência e os dois elétrons s de valência. O tálio também forma um íon 1+ ao perder seu elétron p e manter seus dois elétrons s . Esse é o **efeito do par inerte**, em que um metal tem um estado de oxidação que é dois a menos que o esperado com base na configuração eletrônica do átomo. Por exemplo, Pb forma tanto íons 2+ quanto 4+. Este efeito é comumente atribuído à estabilidade de uma configuração eletrônica com subníveis inteiramente preenchidos: no efeito do par inerte, um metal perde todos os elétrons p em seu subnível mais externo, deixando um subnível s^2 preenchido; o par de elétrons s parece relativamente “inerte” e é mais facilmente removido. As razões reais para esse efeito são consideravelmente mais complexas.^{XI}

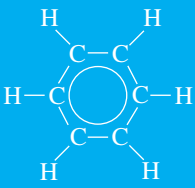
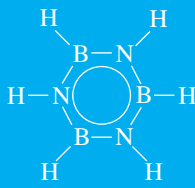
Paralelos entre o grupo representativo e a química orgânica podem ser instrutivos. Uma dessas comparações é entre a molécula orgânica de benzeno e seu isoeletrônico borazina (“benzeno inorgânico”), $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$. Algumas das semelhanças marcantes nas propriedades físicas entre esses dois estão na **Tabela 8.6**.

Apesar desses paralelos, a química desses dois compostos é bem diferente. Na borazina, a diferença de eletronegatividade entre o boro (2,051) e o nitrogênio (3,066) adiciona polaridade considerável para as ligações B—N e torna a molécula muito mais suscetível ao ataque nucleófilo (no boro mais positivo) e eletrófilo (no nitrogênio mais negativo) do que o benzeno.

Comparações entre benzeno e os anéis inorgânicos isoeletrônicos continuam despertando interesse. Alguns exemplos incluem os borafosbenzenos (contendo anéis B_3P_3)¹³ e $[(\text{CH}_3)\text{Al}(\text{2,6-di-isopropilfenil})]_3$, que contém um anel Al_3N_3 .¹⁴ Cálculos na borazina, $\text{B}_3\text{P}_3\text{H}_6$ e uma variedade de outros candidatos a “benzenos inorgânicos” indicaram que a borazina não é aromática, mas $\text{B}_3\text{P}_3\text{H}_6$, Si_6H_6 , N_6 e P_6 tem algumas características aromáticas.¹⁵

Outro paralelo interessante entre a química boro-nitrogênio e carbono é oferecido pelo nitreto de boro, BN. Como o carbono (Seção 8.6), o nitreto de boro existe em forma de diamante e em uma forma similar ao grafite. Sob a forma de diamante (cúbica), cada nitrogênio é coordenado tetraedricamente por quatro boros, e cada boro por quatro nitrogênios. Como no diamante,

TABELA 8.6 Benzeno e borazina

	 Benzeno	 Borazina
Propriedade		
Ponto de fusão (°C)	6	−57
Ponto de ebulição (°C)	80	55
Densidade (g cm ^{−3}) ^a	0,81	0,81
Tensão superficial (N m ^{−1}) ^a	0,0310	0,0311
Momento dipolar	0	0
Distância internuclear no anel (pm)	142	144
Distância internuclear, ligações com H (pm)	C—H: 108	B—H: 120 N—H: 102

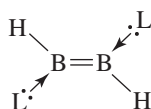
Fonte: dados de N. N. Greenwood e A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Elmsford, NY, 1984, p. 238.

^aNo ponto de fusão

^{XI} Ver, por exemplo, N. N. Greenwood e A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 2nd ed., Butterworth Heinemann, Oxford, 1997, pp. 226–227.

tal coordenação confere alta rigidez à estrutura e faz o BN ser comparável ao diamante em termos de dureza. Na forma hexagonal, como grafite, BN também ocorre em sistemas de anéis fundidos estendidos. No entanto, há muito menos deslocalização de elétrons π nesta forma e, ao contrário de grafite, BN hexagonal é um condutor pobre. Como é o caso do diamante, a forma mais difícil e mais densa (cúbica) pode ser formada a partir da forma menos densa (hexagonal) sob alta pressão.

Existe a possibilidade de ligações múltiplas entre os elementos do Grupo 13? Por exemplo, o diboreno neutro simples, $\text{HB}=\text{BH}$, pode ser sintetizado? Está previsto que o diboreno seja extremamente reativo, porque exibe duas ligações π de um elétron (semelhante a B_2 , conforme descrito na Seção 5.2.3). No entanto, pode-se esperar que uma base de Lewis adequada potencialmente estabilize esta espécie (na margem). Um carbeno N-heterocíclico estericamente exigente e fortemente doador (**Figura 8.16(a)**) permitiu o isolamento do primeiro diboreno neutro (**Figura 8.16(b)**) em 2007.¹⁶ Dados estruturais e evidências computacionais apoiam a existência de uma ligação dupla $\text{B}=\text{B}$ neste complexo.



A primeira *ligação tripla* entre metais do grupo representativo causou controvérsia considerável ao ser relatada em 1997.¹⁷ Um dicloreto de gálio com um grupo fenila substituído (**Figura 8.17(a)**) foi reduzido com sódio para formar um complexo contendo uma ligação tripla alegadamente gálio-gálio (um *galino*, **Figura 8.17(b)**). Os íons de sódio situam-se em cada lado da ligação, formando um anel quase planar, de quatro elementos, Ga_2Na_2 .¹⁸ A reconciliação de uma ordem de ligação de três, apesar do núcleo $\text{C}-\text{Ga}-\text{Ga}-\text{C}$ (*trans*-torcido) não linear do complexo, desencadeou um debate intelectual sobre os conceitos básicos da ligação química. Oito anos após o relato deste galino, um respaldo adicional para uma ligação de ordem três gálio-gálio foi apresentado.¹⁹

As múltiplas ligações entre metais do grupo representativo é uma área de investigação intensa, com muitas descobertas sintéticas importantes publicadas desde a virada do século. Os complexos de diboreno e galino são fornecidos aqui como uma breve introdução a essa área estimulante; comentários úteis estão disponíveis para maiores detalhes.²⁰

FIGURA 8.16 (a) Carbeno N-heterocíclico. (b) O primeiro diboreno neutro que contém uma ligação dupla $\text{B}=\text{B}$. Estrutura molecular criada com dados CIF, com átomos de hidrogênio omitidos para facilitar o entendimento.

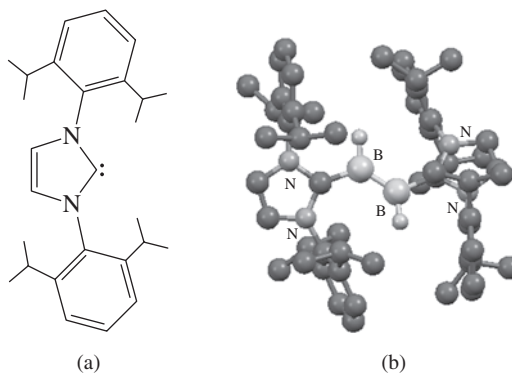
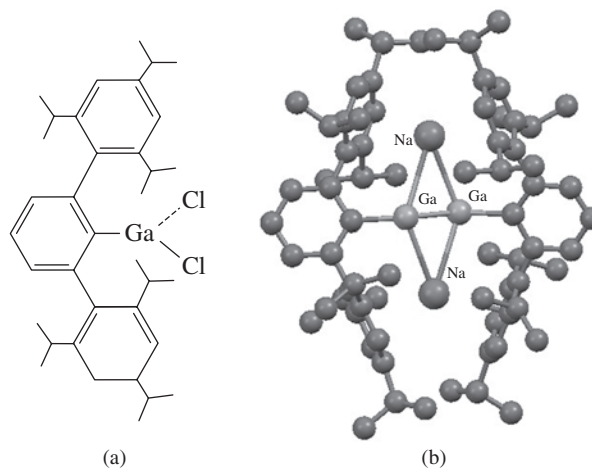


FIGURA 8.17 Precursor de Ga(III) (a) usado para preparar o primeiro galino (b). Estrutura molecular criada com dados CIF, com átomos de hidrogênio omitidos para facilitar o entendimento.



8.6 Grupo 14

8.6.1 Os elementos

Os elementos do Grupo 14 variam de um não metal, o carbono, até os metais estanho e chumbo, com os elementos intermediários apresentando comportamentos semimetálicos. O carbono é conhecido desde a pré-história, como o carvão resultante da combustão parcial da matéria orgânica. Diamantes são valorizados como gemas preciosas há milhares de anos. Nenhuma forma de carbono, no entanto, foi reconhecida como um elemento químico até o final do século XVIII. Ferramentas feitas de sílex (“pedra dura”), principalmente SiO_2 , foram usadas na Idade da Pedra. No entanto, o silício livre só foi isolado em 1823, quando foi obtido por Berzelius através da redução de K_2SiF_6 com potássio. Estanho e chumbo também são conhecidos desde os tempos antigos. Um importante uso primordial do estanho foi em combinação com o cobre na liga de bronze; armas e ferramentas contendo bronze remontam mais de 5000 anos. O chumbo era usado pelos antigos egípcios nos esmaltes das peças de cerâmica e pelos romanos para encanamento e outros fins. A toxicidade do chumbo e de compostos do chumbo tem ganhado crescente atenção e conduziu a restrições no uso de compostos de chumbo, por exemplo, em pigmentos de tintas e aditivos de gasolina, principalmente tetraetilchumbo, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb}$. O germânio foi um elemento “desaparecido” por muitos anos. Mendeleev previu as propriedades deste elemento então desconhecido em 1871 (*ekasilicon*), mas só foi descoberto em 1886. As propriedades dos elementos do Grupo 14 estão resumidas na **Tabela 8.7**.

Apesar do carbono ocorrer principalmente como o isótopo ^{12}C , cuja massa atômica serve como base da unidade de massa atômica (uma) e, portanto, para expressar a massa atômica na tabela periódica, dois outros isótopos, ^{13}C e ^{14}C , também são importantes. ^{13}C , que tem uma abundância natural de 1,11%, tem um *spin* nuclear de $\frac{1}{2}$ em contraste com ^{12}C , que tem *spin* nuclear zero. Embora ^{13}C compreenda somente cerca de 1 parte em 90 do carbono de ocorrência natural, é usado como a base de observações de RMN para a caracterização de compostos contendo carbono. A espectrometria por RMN de ^{13}C é uma ferramenta valiosa tanto na química orgânica quanto na inorgânica. Os usos da RMN de ^{13}C na química dos organometálicos são descritos no Capítulo 13.

O ^{14}C é formado na atmosfera a partir do nitrogênio, por raios de nêutrons cósmicos. Embora ^{14}C seja formado em quantidades comparativamente pequenas (aproximadamente $1,2 \times 10^{-10}$ por cento de carbono atmosférico), é incorporado aos tecidos animais e vegetais por processos biológicos. Quando uma planta ou animal morre, cessa o processo de troca de seu carbono com o meio ambiente pela respiração e outros processos biológicos, e o ^{14}C em seu sistema fica efetivamente preso. No entanto, ^{14}C decai por emissão beta, com uma meia-vida de 5730 anos.

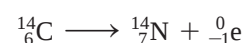


TABELA 8.7 Propriedades dos elementos do Grupo 14

Elemento	Energia de ionização (kJ mol ⁻¹)	Afinidade eletrônica (kJ mol ⁻¹)	Ponto de fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C)	Eletronegatividade
C	1086	122	4100	^a	2,544
Si	786	134	1420	3280 ^b	1,916
Ge	762	120	945	2850	1,994
Sn	709	120	232	2623	1,824
Pb	716	35	327	1751	1,854

Fonte: dados de energias de ionização citados neste capítulo são de C. E. Moore, *Ionization Potentials and Ionization Limits Derived from the Analyses of Optical Spectra*, National Standard Reference Data Series, U.S. National Bureau of Standards, NSRDS-NBS 34, Washington, DC, 1970, salvo indicação em contrário. Valores de afinidade eletrônica listados neste capítulo são de H. Hotop e W. C. Lineberger, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1985**, *14*, 731. Os potenciais-padrão de eletrodos listados neste capítulo são de A. J. Bard, R. Parsons e J. Jordan, eds., *Standard Potentials in Aqueous Solutions*, Marcel Dekker (for IUPAC), New York, 1985. As eletronegatividades citadas neste capítulo são de J. B. Mann, T. L. Meek e L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 2780, Tabela 2. Outros dados são de N. N. Greenwood e A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Elmsford, NY, 1984, exceto onde anotado.

^a Sublimar ^b Valores aproximados

Portanto, medindo a quantidade restante de ^{14}C , é possível determinar quanto este isótopo está decaído e, assim, o tempo decorrido desde sua morte. Muitas vezes chamado de *datação por carbono 14*, este procedimento tem sido usado para estimar a idade de muitas amostras arqueológicas, incluindo restos egípcios, carvão de fogueiras primitivas e o Santo Sudário de Turim.

EXEMPLO 8.2

Que fração de ^{14}C permanece em uma amostra que tem 50000 anos de idade?

Isto é $50000/5730 = 8,73$ meias-vidas. Para reações de primeira ordem, tais como o decaimento radioativo, a quantidade inicial diminui até $\frac{1}{2}$ durante cada meia-vida, então a fração restante é $(\frac{1}{2})^{8,73} = 2,36 \times 10^{-3}$.

EXERCÍCIO 8.5 Uma amostra de carvão de um sítio arqueológico tem uma fração remanescente de ^{14}C de $3,5 \times 10^{-2}$. Qual é sua idade?

Diamante e grafite

O carbono era encontrado principalmente em dois alótropos, diamante e grafite, até 1985. A estrutura do diamante é rígida, com cada átomo rodeado tetraedricamente por quatro outros átomos em uma estrutura que tem uma célula unitária cúbica. Como resultado, o diamante é extremamente duro, a mais dura de todas as substâncias que ocorrem naturalmente. O grafite, por outro lado, consiste em camadas de anéis fundidos com seis átomos de carbono. Os átomos de carbono nessas camadas podem ser vistos como hibridizados sp^2 . Os orbitais p restantes, não hibridizados, são perpendiculares às camadas e participam de extensa ligação π , com densidade de elétrons π deslocalizada sobre as camadas. Por causa das interações relativamente fracas entre as camadas, as camadas são livres para deslizarem umas sobre as outras, e os elétrons π estão livres para mover-se dentro de cada camada, fazendo do grafite um bom lubrificante e condutor de eletricidade, respectivamente. Grafite de potássio (KC_8), formado em atmosfera inerte, pela mistura do potássio metálico fundido e grafite, é um agente redutor comum na síntese. A estrutura KC_8 apresenta átomos de potássio entre as camadas de grafite; estes átomos são *intercalados* dentro do grafite. As estruturas do diamante e do grafite são mostradas na **Figura 8.18**, e suas propriedades físicas importantes encontram-se na **Tabela 8.8**.

TABELA 8.8 Propriedades físicas do diamante e do grafite

Propriedade	Diamante	Grafite
Densidade (g cm^{-3})	3,513	2,260
Resistividade elétrica (Ωm)	10^{11}	$1,375 \times 10^{-5}$
Entropia molar padrão ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)	2,377	5,740
C_p a 25 °C ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)	6,113	8,527
Distância C—C (pm)	154,4	141,5 (dentro da camada) 335,4 (entre camadas)

Dados de J. Elmsley, *The Elements*, Oxford University Press, New York, 1989, p. 44.

Em temperatura ambiente, o grafite é termodinamicamente mais estável que o diamante. No entanto, a densidade do diamante é muito maior do que a do grafite, e o grafite pode ser convertido para diamante em pressão muito alta (alta temperatura e catalisadores metálicos fundidos facilitam essa conversão). Desde a primeira síntese bem-sucedida de diamantes a partir de grafite em meados da década de 1950, a fabricação de diamantes para uso industrial desenvolveu-se rapidamente. A maioria dos diamantes industriais é produzida sinteticamente.

Uma fina camada de hidrogênio ligado a uma superfície de diamante reduz significativamente o coeficiente de atrito da superfície, em comparação com uma superfície de diamante limpa, presumivelmente porque a superfície limpa fornece sítios para fixação de moléculas – ligações que devem ser quebradas para as superfícies serem capazes de deslizar umas sobre as outras.²¹

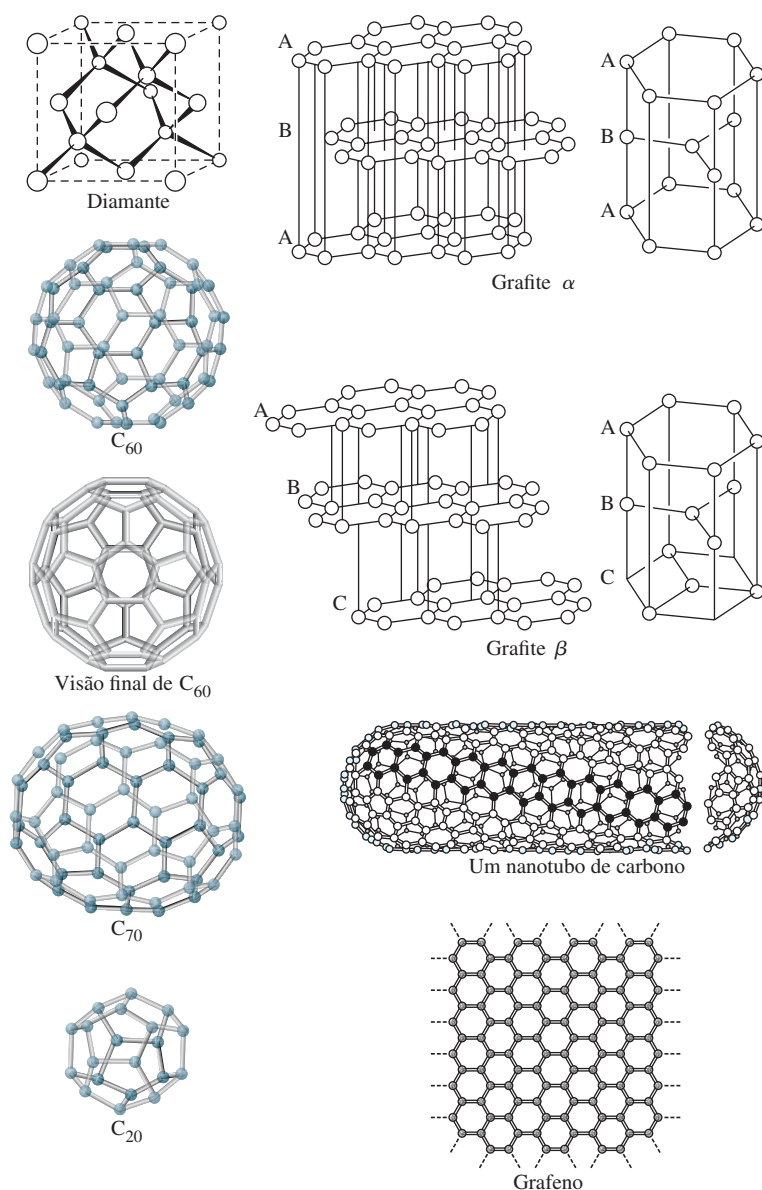


FIGURA 8.18 Diamante, grafite, fulerenos e grafeno.

Grafeno

O grafite é composto de várias camadas de átomos de carbono (Figura 8.18). Uma camada única e isolada é chamada **grafeno**, também mostrada na figura. Preparado primeiramente em 2004,²² o grafeno tem sido foco de pesquisas consideráveis, tanto para estudar suas propriedades quanto para desenvolver formas eficazes para preparar folhas de grafeno. Grafeno é notavelmente resistente à fratura e deformação, tem uma alta condutividade térmica e tem uma banda de condução que toca sua banda de valência. A adição de grupos funcionais influencia as propriedades elétricas de grafeno. O grafeno foi preparado tanto mecanicamente, descascando camadas de grafite, quanto por técnicas mais especializadas, incluindo a deposição de vapor químico em substratos metálicos, a redução química de óxido de grafite (um produto da oxidação do grafite que contém grupos OH e pontes de oxigênio) e por sonicação de suspensões coloidais de óxido de grafite.^{XII, 23} Adicionalmente ao grafeno de camada única, amostras com duas (grafeno bicamada) ou mais camadas têm sido estudadas.

^{XII} Veja Rao C. N. R. Rao, K. Biswas, K. S. Subrahmanyam, A. Govindaraj, *J. Mater. Chem.*, **2009**, *19*, 2457 para um recurso útil de síntese e propriedades do grafeno, incluindo propriedades eletrônicas que estão além do escopo deste texto. Esta revisão inclui imagens do grafeno em camadas única e múltiplas.

O grafeno representa uma estrutura essencialmente bidimensional com uma espessura de aproximadamente 340 pm. Sua superfície em favo de mel foi fotografada usando microscopia de transmissão de varredura (STM, do inglês *scanning transmission microscopy*) e também pode ser visualizada opticamente, com o nível de contraste indicando quantas camadas estão presentes.²⁴ Numerosas aplicações do grafeno têm sido propostas, incluindo a sua utilização em materiais de armazenagem de energia, dispositivos microsensors, displays de cristal líquido, compósitos polímeros e dispositivos eletrônicos.

Recentemente foi relatado o sucesso na preparação de siliceno, o equivalente de silício do grafeno, em um substrato de prata.²⁵ Como o grafeno e outras formas bidimensionais de carbono, está previsto que o siliceno terá aplicações promissoras em eletrônica.

Nanofitas e nanotubos

O grafeno pode ser cortado em tiras finas, apelidadas de **nanofitas**, por técnicas litográficas.²⁶ Estas fitas são descritas por suas bordas, em *zigue-zague* ou *poltrona* (Figura 8.19). Se as nanofitas forem suficientemente estreitas, há lacunas das bandas entre sua condução e as bandas de valência. Como no caso dos pontos quânticos (Seção 7.3.2), o efeito de confinamento quântico se torna mais pronunciado à medida que a dimensão – neste caso, a largura da fita – torna-se menor, e a lacuna de banda nestes semicondutores se torna mais ampla.²⁷ Em termos de orbitais, quanto menor for a dimensão, mais os níveis de energia mostrarão energias distintas, quantizadas, em vez de um contínuo de níveis de energia, como em uma estrutura maior.

É possível unir as bordas da nanofitas para formar tubos. Esses **nanotubos** podem ser formados de várias maneiras: se as bordas que são unidas forem em zigue-zague, as extremidades do tubo terão carbonos em um arranjo de cadeira; se as bordas em poltrona forem unidas, as extremidades do tubo terão um arranjo em zigue-zague (Figuras 8.19 e 8.20). Se as bordas que são aproximadas forem de linhas diferentes, o nanotubo formado será helicoidal e, portanto, quiral (Figura 8.20).²⁸

Tanto os nanotubos de paredes únicas (Figura 8.18) quanto os de paredes múltiplas com múltiplas camadas concêntricas de carbonos têm sido estudados extensivamente. Comercialmente, são preparados por uma variedade de métodos, incluindo a aplicação de arcos voltaicos a eletrodos de grafite, ablação a laser do grafite e pirólise catalítica de hidrocarbonetos gasosos. Em alguns processos, eles devem ser separados de fulerenos, que podem ser produzidos simultaneamente; e os nanotubos individuais podem precisar ser separados uns dos outros, por exemplo, por sonicação. A condutividade de nanotubos de carbono varia de acordo com o diâmetro dos tubos e sua quiralidade, abrangendo o intervalo de semicondutores para condutores metálicos, até aproximadamente mil vezes a condutividade do cobre. Eles também são altamente elásticos e

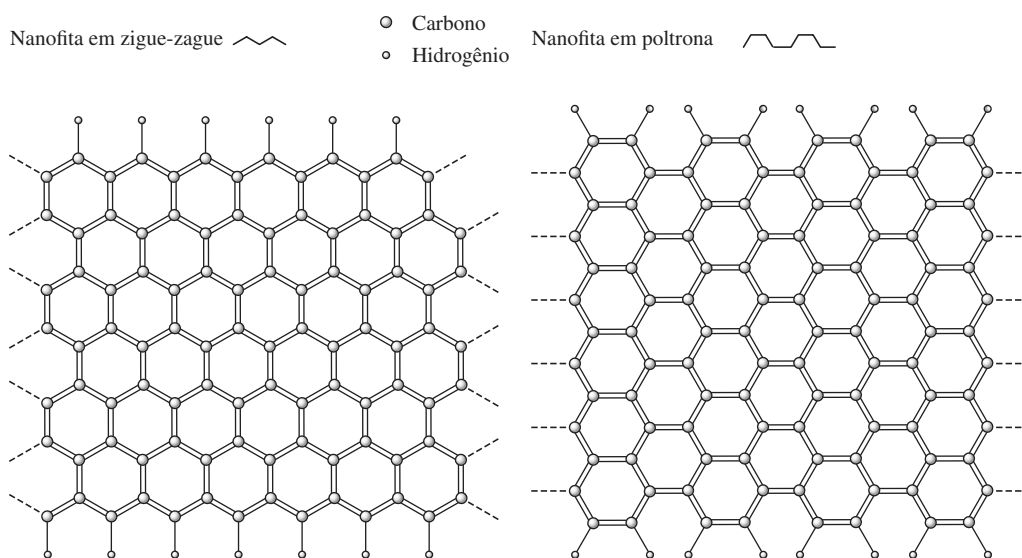


FIGURA 8.19 Nanofitas em zigue-zague e em poltrona.

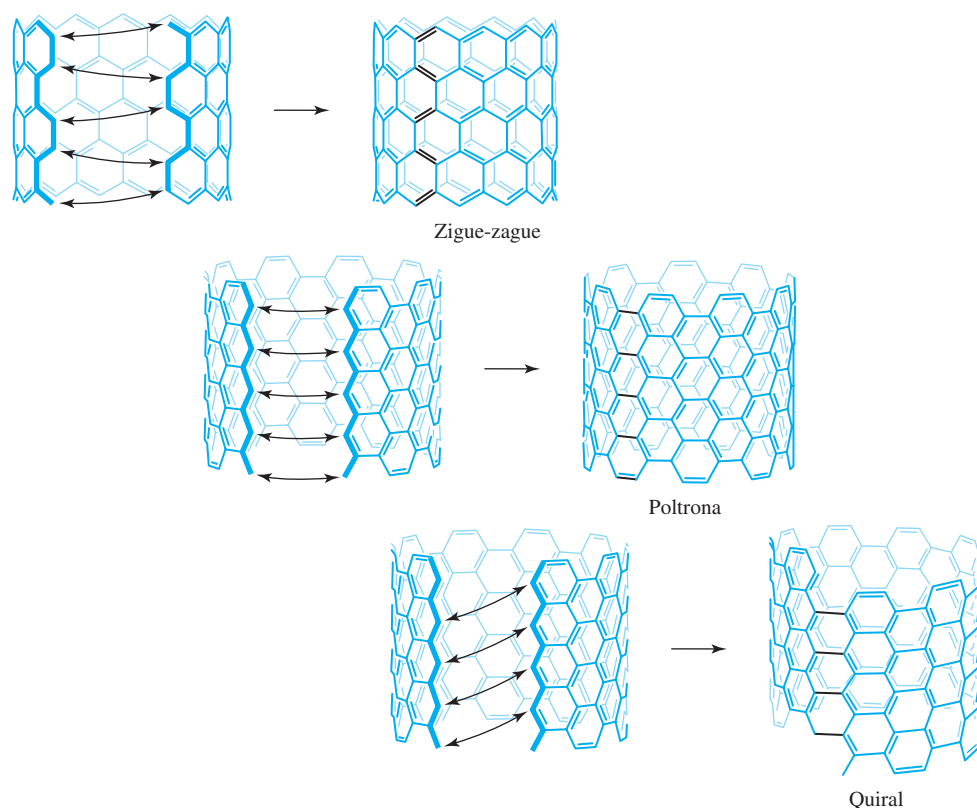


FIGURA 8.20 Conformações dos nanotubos.

extremamente resistentes. Eles podem ser de pequeno diâmetro, da ordem do diâmetro de uma molécula de fulereno (veja na seção seguinte) ou muito maiores.^{XIII}

Muitas aplicações de nanotubos foram propostas e implementadas. Os nanotubos têm sido citados como os principais candidatos para substituir o silício, quando o limite de tamanho na miniaturização de chips de silício tiver sido alcançado.²⁹ Uma aplicação particularmente interessante é o desenvolvimento de transistores de efeito de campo que contêm fulerenos dentro dos tubos, comumente chamados *ervilhas de carbono* (**Figura 8.21**),³⁰ também foram usados como esqueleto para montagens de sensores de luz, incluindo pontos quânticos,³¹ e para a administração do agente anticancerígeno cisplatina, $\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2$, para células neoplásicas.³² Por causa de sua resistência, também têm sido proposto o uso dos nanotubos de carbono em armaduras, escudos de segurança e outros dispositivos de proteção.

Uma aplicação inteligente de nanotubos é seu uso na síntese de nanofitas por “descompactação” química dos nanotubos em fitas. Este processo envolve o agente oxidante forte $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$

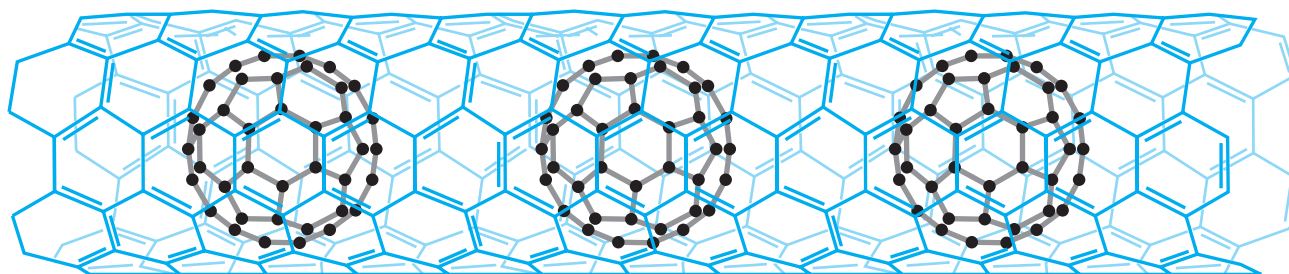


FIGURA 8.21 Vagem de carbono.

^{XIII} Ver D. R. Mitchell, R. M. Brown, Jr., T. L. Spires, D. K. Romanovicz, R. J. Lagow, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 2751 para uma variedade de imagens microscópicas eletrônicas de nanotubos de diâmetro maiores.

para formar fileiras de carbonilas paralelas em ambos os lados de uma fenda, como é feito ao longo do comprimento do nanotubo, com o mecanismo proposto na [Figura 8.22](#).³³ O resultado é uma nanofita com uma largura com o mesmo número de carbonos que a circunferência do nanotubo original. A reação química de nanotubos foi revisada.³⁴

Grafino

O grafeno não é a única organização bidimensional de carbono possível. Recentemente, uma variedade de estruturas planares contendo ligações triplas de carbono-carbono, **grafinos**, – foram propostas e um esforço considerável está sendo dedicado para prepará-los. Exemplos destes compostos encontram-se na [Figura 8.23](#).

As “extraordinárias” propriedades eletrônicas do grafeno têm estimulado a busca por outros alótropos bidimensionais de carbono. As propriedades eletrônicas do grafeno estão relacionadas aos seus cones e pontos de Dirac evidentes, onde se encontram as bandas de valência e de condução ao nível de Fermi; esses pontos podem ser considerados semicondutores com uma lacuna de banda zero. Foi previsto que o alótropo 6,6,12-grafino terá dois tipos de pontos de Dirac não equivalentes – em contraste com o grafeno, em que todos os pontos de Dirac são equivalentes – e, portanto, pode ter aplicações mais versáteis.³⁵

Filmes do alótropo de grafidino ([Figura 8.23](#)) foram preparados em superfícies de cobre por uma reação de acoplamento de hexaetilbenzeno na presença de piridina.³⁶ A ligação do lítio ao grafino e grafidino tem sido explorada teoricamente em conexão com o desenvolvimento de novos materiais anódicos para baterias de lítio. Os sítios de lítio com esses materiais também podem servir como locais potenciais para o armazenamento de hidrogênio.³⁷

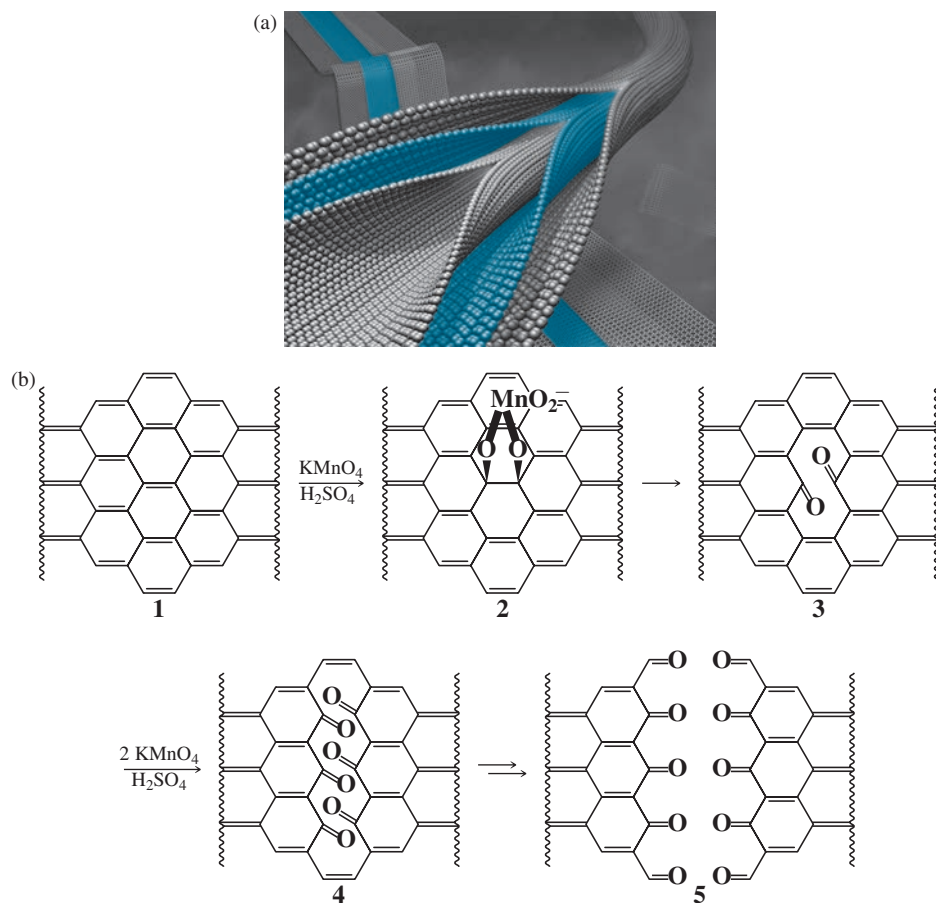


FIGURA 8.22 (a) Representação de nanotubo descompactado. (b) Mecanismo proposto para descompactação de um nanotubo de carbono. Ilustração de Paul Quade.

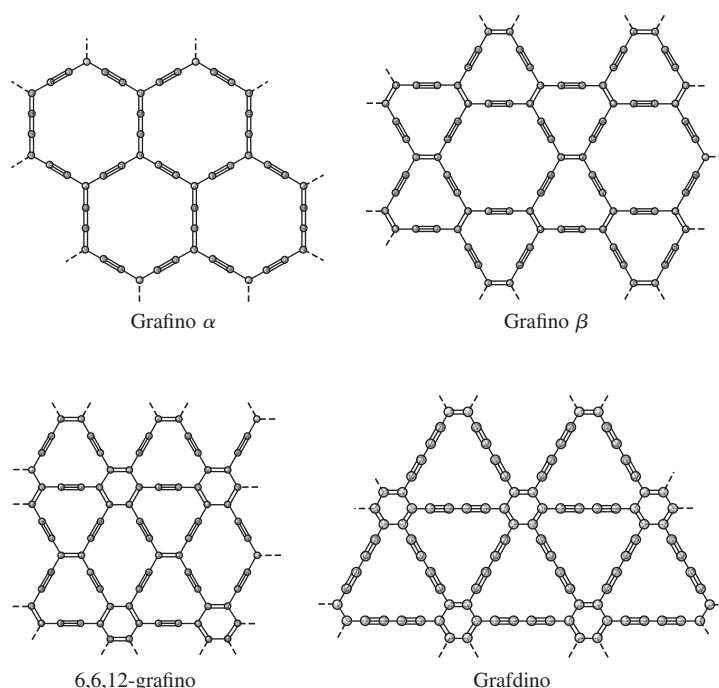


FIGURA 8.23 Estruturas do grafino.

Fulerenos

Um desenvolvimento fascinante na química moderna foi a síntese do *buckminsterfulereno*,^{XIV} C_{60} e os *fulerenos* relacionados, moléculas que têm formas quase esféricas, semelhantes a domos geodésicos. Primeiramente relatadas por Kroto, Curl, Smalley e colegas³⁸ em 1985, C_{60} , C_{70} , C_{80} e uma variedade de espécies relacionadas foram logo sintetizadas. Exemplos dessas estruturas encontram-se na Figura 8.18. Muitos compostos de fulerenos contendo grupos ligados à parte externa desses grandes aglomerados foram sintetizados. Além disso, pequenos átomos e moléculas foram presos dentro de gaiolas de fulereno. Notavelmente, mais ou menos nove anos após a primeira síntese de fulerenos, depósitos naturais destas moléculas foram descobertos nos locais de impacto de meteoritos antigos.³⁹ O desenvolvimento dos processos sintéticos em larga escala para fulerenos tem sido uma atividade desafiadora, com a maioria dos métodos até o momento envolvendo a condensação do carbono, a partir de laser ou outra vaporização de alta energia de grafite, em uma atmosfera inerte, ou a partir da pirólise controlada de hidrocarbonos aromáticos.⁴⁰

O fulereno prototípico, C_{60} , consiste de anéis de carbono de cinco e seis elementos fundidos. Cada anel de seis elementos é cercado alternadamente por hexágonos e pentágonos de átomos de carbono; cada pentágono é fundido a cinco hexágonos. A consequência deste motivo estrutural é que cada hexágono situa-se como a base de uma bacia: os três pentágonos fundidos a esse anel, ligados por hexágonos, forçam a estrutura a curvar-se (em contraste com o grafite, no qual cada hexágono é fundido a seis hexágonos circundantes no mesmo plano). Esse fenômeno, mais bem visto pela montagem de um modelo de C_{60} , resulta em uma estrutura em forma de domo, que por fim se curva em torno de si mesma, dando origem a uma estrutura semelhante a uma esfera.^{XV} A forma se parece com uma bola de futebol (a bola de futebol mais comum tem um arranjo idêntico de pentágonos e hexágonos em sua superfície); todos os sessenta átomos são equivalentes e dão origem a uma ressonância de RMN de ^{13}C única.

Apesar de todos os átomos em C_{60} serem equivalentes, as ligações não são. Ocorrem dois tipos de ligações (melhor visualizadas usando um modelo), na fusão de dois anéis de seis elementos e na fusão de anéis de cinco e seis elementos. Estudos cristalográficos de raios X em complexos C_{60} têm mostrado que os comprimentos de ligação C—C para a fusão de dois anéis de seis elementos nestes complexos são mais curtos, 135,5 pm, em comparação com os compri-

^{XIV} Mais conhecido popularmente como um “*buckyball*”.

^{XV} A estrutura do C_{60} tem a mesma simetria que um icosaedro.

mentos de ligação C—C na fusão de anéis de cinco e seis elementos, 146,7 pm.^{XVI} Isso indica um maior grau de ligação π na fusão dos anéis de seis elementos.

Circundando cada anel de seis elementos com dois pentágonos (em lados opostos) e quatro hexágonos (com cada pentágono, como em C_{60} , fundido a cinco hexágonos) há uma estrutura um pouco maior, lembrando um prolato (a bola usada no rúgbi é um esferoide prolato) com 70 átomos de carbono. C_{70} frequentemente é obtido como um subproduto da síntese do C_{60} e está entre os fulerenos mais estáveis. Diferentemente de C_{60} , cinco ambientes de carbono diferentes estão presentes em C_{70} , dando origem a cinco ressonâncias RMN de ^{13}C .⁴¹

Variações estruturais nos fulerenos têm evoluído para além dos *clusters* individuais próprios. A seguir estão alguns exemplos.

Polímeros

O polímero romboédrico de C_{60} atua como um ímã em temperatura ambiente.⁴² Polímeros de cadeia linear também foram relatados.⁴³ Fulerenos reduzidos e oxidados (fuleritos e fullerênios, respectivamente) formam polímeros em estado sólido (**Figuras 8.24(a)** e 8.24(b)).

Nano “cebolas”

São partículas esféricas com base em várias camadas de carbono envolvendo um C_{60} ou outro núcleo fullereno. Uma proposta de uso é em lubrificantes.⁴⁴

Outras estruturas relacionadas

Estas estruturas incluem anéis de fullereno,⁴⁵ dímeros (**Figura 8.24(c)** e 8.24(d))⁴⁶ e fulerenos quirais.⁴⁷

Endofulerenos⁴⁸

O diâmetro de C_{60} é 3,7 Å. Os endofulerenos apresentam átomos ou moléculas presos (ou encapsulados) em seu interior, incluindo íons metálicos, gases nobres, átomos de nitrogênio e gás hidrogênio. Uma notável realização sintética foi a síntese de $\text{H}_2\text{O}@C_{60}$,^{XVII} onde uma única molécula de água fica presa no interior de C_{60} (**Figura 8.24(e)**).⁴⁹ A síntese exigiu a criação de um C_{60} com uma cavidade suficientemente grande que foi adornado com átomos de oxigênio para facilitar a ligação do hidrogênio (para tornar o C_{60} um pouco hidrofílico), seguido de um tratamento a pressão e temperatura elevadas, para introduzir uma molécula de água na cavidade, e as etapas sintéticas subsequentes para ocluir a cavidade. Estudos de RMN indicam que a molécula de água é livre para se mover dentro de $\text{H}_2\text{O}@C_{60}$.

O menor fullereno conhecido é C_{20} (**Figura 8.18**), sintetizado pela substituição dos átomos de hidrogênio de dodecaedrano, $C_{20}\text{H}_{20}$, com bromos, seguido por desbromação.⁵⁰ A química dos fulerenos pequenos ($< C_{60}$) tem sido revisada.⁵¹

Desde 1985, a química do fullereno desenvolveu-se de seus primórdios até chegar a um campo amplamente estudado da ciência, que está cada vez mais focado em aplicações práticas. Os fulerenos também formam uma variedade de compostos químicos através de reações em suas superfícies e podem aprisionar átomos e pequenas moléculas em seu interior; esses aspectos da química do fullereno serão abordados no Capítulo 13. Foi descoberto em 2006 que um derivado hidrossolúvel de C_{60} pode ser anexado a um anticorpo do melanoma; administrar este derivado com moléculas de medicamentos anticâncer pode introduzir a droga diretamente no interior do melanoma.⁵² O uso de fulerenos, nanotubos, pontos quânticos e outras nanopartículas para a administração de medicamentos tem sido revisado.⁵³

Silício e germânio cristalizam-se na estrutura do diamante. Eles têm ligações covalentes um pouco mais fracas do que o carbono como consequência da sobreposição menos eficiente de orbitais. Estas ligações mais fracas resultam em pontos de fusão mais baixos para o silício – 1420 °C para Si e 945 °C para Ge, em comparação com 4100 °C para o diamante – e maior reatividade química. Silício e germânio são semicondutores (Capítulo 7).

^{XVI} Estas distâncias foram obtidas para um cristal geminado de C_{60} em 110 K. (S. Liu, Y. Lu, M. M. Kappes, J. A. Ibers, *Science*, **1991**, 254, 408.) Dados de difração de nêutrons em 5 K dão resultados ligeiramente diferentes: 139,1 pm na fusão dos anéis de 6 elementos e 145,5 pm na fusão dos anéis de 5 e 6 elementos (W. I. F. David, R. M. Ibberson, J. C. Matthew, K. Pressides, T. J. Dannis, J. P. Hare, H. W. Kroto, R. Taylor, D. C. M. Walton, *Nature*, **1991**, 353, 147).

^{XVII} O símbolo @ designa encapsulamento dentro da estrutura da gaiola.

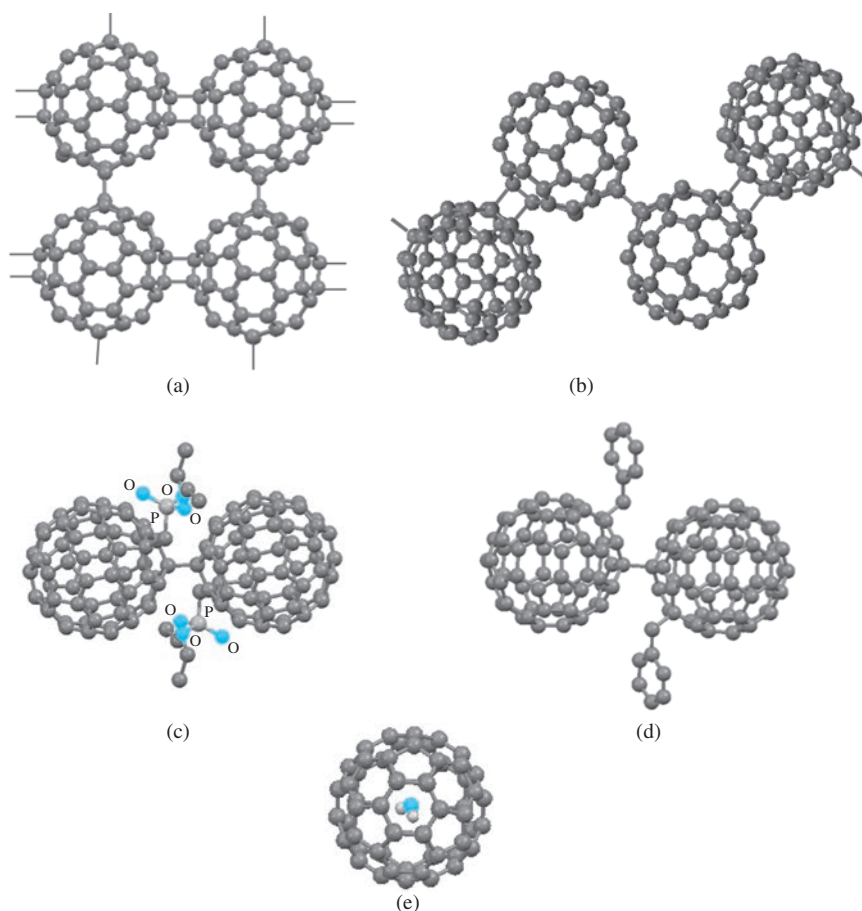


FIGURA 8.24 (a) Parte da estrutura cristalina de Li_4C_{60} polimerizado com íons de Li foi omitida.⁵⁴ (b) Parte da estrutura polimérica “zigue-zague” do $\text{C}_{60}(\text{AsF}_6)_2$ (com AsF_6^{2-} omitido), que representa cadeias de $[\text{C}_{60}]^{2+}$ ligado alternativamente por ligações simples C—C e anéis com quatro carbonos.⁵⁵ (c) Dímero C_{60} com ligações simples com grupos dietilfosforilmetil ($\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2$).⁵⁶ (d) Dímero $\text{PhCH}_2\text{C}_{60}\text{—C}_{60}\text{CH}_2\text{Ph}$ com ligações simples.⁵⁷ (e) $\text{H}_2\text{O}@\text{C}_{60}$.⁴⁹ ((a) Dados de S. Margadonna, D. Pontiroli, M. Belli, T. Shiroka, M. Riccò, M. Brunelli, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 15032. (b) Dados M. Riccò, D. Pontiroli, M. Mazzani, F. Gianferrari, M. Pagliari, A. Goffredi, M. Brunelli, G. Zandomenighi, B. H. Meier, T. Shiroka, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 2064. (c-e) Dados de F. Cheng, Y. Murata, K. Komatsu, *Org. Lett.*, **2002**, 4, 2541.

Desenhos das estruturas moleculares (c-e) foram gerados com dados CIF, com átomos de hidrogênio omitidos para facilitar o entendimento.

O estanho tem dois alótropos: uma forma de diamante (α) mais estável abaixo de 13,2 °C e uma forma metálica (β) mais estável em temperaturas mais altas.^{XVIII} O chumbo é inteiramente metálico e está entre os metais mais densos e mais tóxicos.

8.6.2 Compostos

Um equívoco comum é achar que o carbono seria limitado a coordenação 4. Apesar de o carbono ser ligado a quatro ou menos átomos na grande maioria de seus compostos, muitos exemplos são conhecidos em que o carbono tem números de coordenação de 5, 6 ou superior. O carbono pentacoordenado é comum, com metila e outros grupos frequentemente formando pontes entre dois átomos de metais, como em $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$ (Figura 8.15). Há também evidências da existência do íon pentacoordenado CH_5^+ .⁵⁸ Os *cluster* compostos organometálicos contêm átomos de carbono, circundados por poliedros de átomos de metais; esses *cluster carbonetos* são discutidos no Capítulo 15. Exemplos de átomos de carbono, tendo números de coordenação 5, 6, 7 e 8 nesses *clusters* são mostrados na Figura 8.25.

CO e CO_2 , os óxidos de carbono mais conhecidos, são gases incolores e inodoros. O monóxido de carbono é um tipo raro, um composto estável no qual o carbono formalmente tem apenas três ligações. É extremamente tóxico, formando um complexo vermelho brilhante com o ferro na hemoglobina, que tem uma maior afinidade pelo CO do que pelo O_2 . O orbital molecular ocupado mais alto de CO está concentrado no carbono (Capítulo 5); isso fornece à molécula uma oportunidade de interagir fortemente com uma variedade de átomos de metais, que por sua vez podem doar densidade eletrônica através de seus orbitais *d* para orbitais π^* vazios (LUMOs) no CO. Os detalhes de tais interações serão descritos mais minuciosamente no Capítulo 13.

^{XVIII} Estas formas *não* são semelhantes às formas α e β do grafite (Figura 8.18).

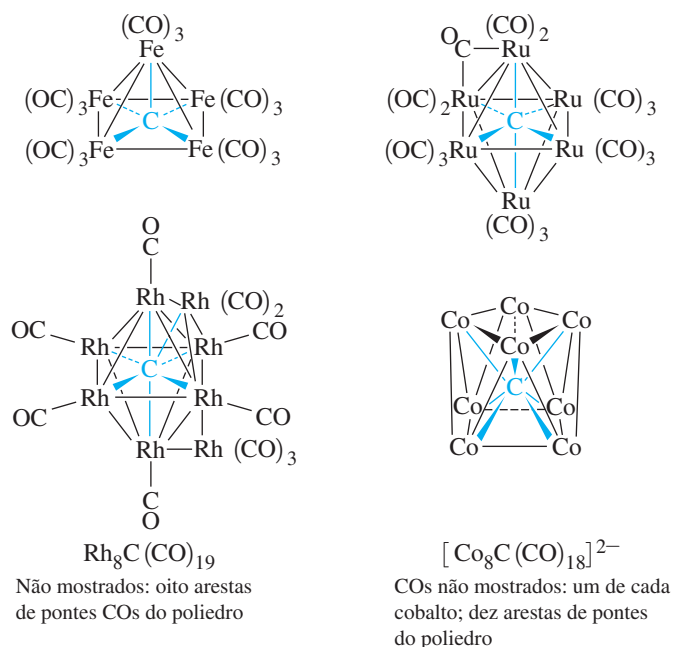


FIGURA 8.25 Números de coordenação elevados do carbono.

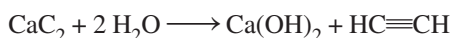
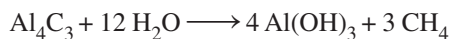
O dióxido de carbono é conhecido como um componente da atmosfera da Terra – embora apenas quinto em abundância, depois de nitrogênio, oxigênio, argônio e vapor d’água – e como o produto da respiração, da combustão e de outros processos naturais e industriais. Foi o primeiro componente gasoso a ser isolado do ar, por Joseph Black, em 1752. O CO_2 ganhou atenção internacional por causa de seu papel no efeito “estufa” e do potencial aquecimento atmosférico, além de outras consequências climáticas de um aumento na abundância de CO_2 . Por causa das energias dos níveis vibracionais do dióxido de carbono, ele absorve uma quantidade significativa de energia térmica e, portanto, age como uma espécie de cobertor atmosférico. Desde o início da Revolução Industrial, a concentração de dióxido de carbono na atmosfera tem aumentado substancialmente, um aumento que vai continuar indefinidamente, a menos que mudanças políticas importantes sejam feitas pelas nações industrializadas. As consequências de um aumento contínuo no CO_2 atmosférico são difíceis de prever; a dinâmica da atmosfera é extremamente complexa, e a interação entre a composição atmosférica, a atividade humana, os oceanos, os ciclos solares e outros fatores ainda não está bem compreendida.

O carbono forma vários ânions, especialmente em combinação com os metais mais eletropositivos. Nestes compostos de *carbeto*, existe considerável ligação covalente, bem como iônica, com a proporção de cada uma dependendo do metal. Os íons de carbeto melhor caracterizados são:

Íon	Nome comum	Nome sistemático	Exemplo	Principal produto da hidrólise
C^{4-}	Carbeto ou metanida	Carbeto	Al_4C_3	CH_4
C_2^{2-}	Acetileto	Dicarbeto (2–)	CaC_2	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$
C_3^{4-}		Tricarbeto (4–)	Mg_2C_3^a	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$

^a Este é o único composto conhecido que possui o íon C_3^{4-} .

Os carbetos podem liberar moléculas orgânicas em reações com a água. Por exemplo:



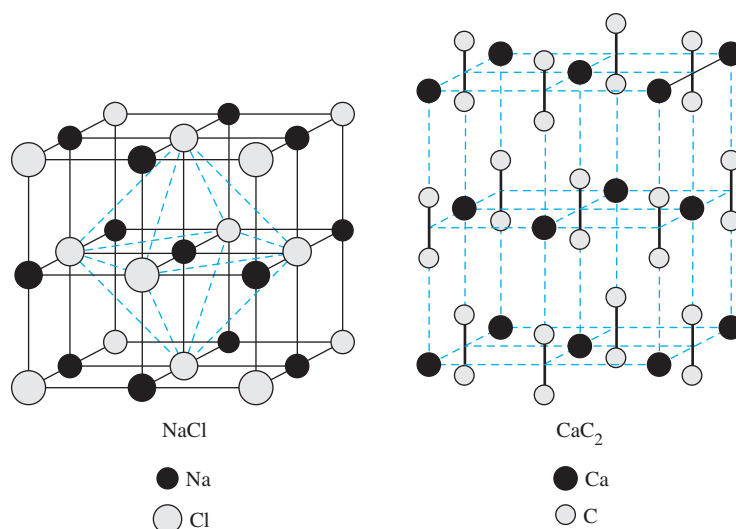


FIGURA 8.26 Estruturas cristalinas de NaCl e CaC_2 .

O carbetto de cálcio, CaC_2 , é o mais importante dos carbeto metálicos. Sua estrutura cristalina se assemelha à do NaCl, com unidades C_2^{2-} paralelas (**Figura 8.26**). Antes dos gases comprimidos estarem prontamente disponíveis, o carbetto de cálcio era usado como uma fonte de acetileno para iluminação e soldagem; os primeiros automóveis tinham faróis de carbetto.

Pode parecer surpreendente que o carbono, com sua vasta gama de literalmente milhões de compostos, não seja o elemento mais abundante neste grupo. De longe o elemento mais abundante do Grupo 14 na Terra é o silício, que compreende 27% da crosta terrestre em massa e é o segundo em abundância depois de oxigênio; o carbono é o décimo sétimo em abundância. O silício, com suas propriedades semimetálicas é de enorme importância na indústria de semicondutores.

Na natureza, o silício ocorre quase exclusivamente em combinação com o oxigênio, com muitos minerais contendo unidades estruturais tetraédricas de SiO_4 . O dióxido de silício, SiO_2 , ocorre em uma variedade de formas na natureza, a mais comum delas é o quartzo α (alfa), o principal constituinte do arenito e do granito. O SiO_2 é industrialmente importante como o principal componente do vidro; em forma finamente dividida como suporte cromatográfico (sílica gel) e substrato catalisador; como um coadjuvante de filtração (como terra das diatomáceas, fragmentos de diatomáceas, algas unicelulares minúsculas); e muitas outras aplicações.

As unidades estruturais de SiO_4 ocorrem na natureza em silicatos, compostos em que essas unidades podem ser fundidas pelo compartilhamento de cantos, arestas ou faces de diversas maneiras. Exemplos de estruturas de silicato são mostrados na **Figura 8.27**. Extensas discussões dessas estruturas podem ser encontradas na literatura química.⁵⁹

Com o carbono formando a base para um número imenso de compostos orgânicos, é interessante pensar se o silício ou outros membros deste grupo poderiam formar uma gama de compostos igualmente vasta. Esse não parece ser o caso; a capacidade de ligar-se (formar ligações com outros átomos do mesmo elemento) é muito menor para os outros elementos do Grupo 14 do que para o carbono, e os hidretos destes elementos também são muito menos estáveis.

O silano, SiH_4 , é estável e, como o metano, é tetraédrico. No entanto, apesar de silanos (de fórmula $\text{Si}_n\text{H}_{n+2}$) de até oito átomos de silício de comprimento terem sido sintetizados, sua estabilidade diminui muito com o aumento do comprimento da cadeia; Si_2H_6 , dissilano, sofre decomposição muito lenta, mas Si_8H_{18} se decompõe rapidamente. Nos últimos anos, alguns compostos contendo ligações $\text{Si}=\text{Si}$ foram sintetizados, mas não há nenhuma promessa de uma química de espécies Si com ligações múltiplas comparáveis em diversidade com a química dos compostos orgânicos insaturados. Germanos de fórmulas GeH_4 a Ge_5H_{12} foram desenvolvidos, assim como SnH_4 (estano), Sn_2H_6 e pequenas quantidades do PbH_4 altamente reativo (plumbano) e outros hidretos do Grupo 14,⁶⁰ mas a química nesses casos é ainda mais limitada do que a dos silanos.

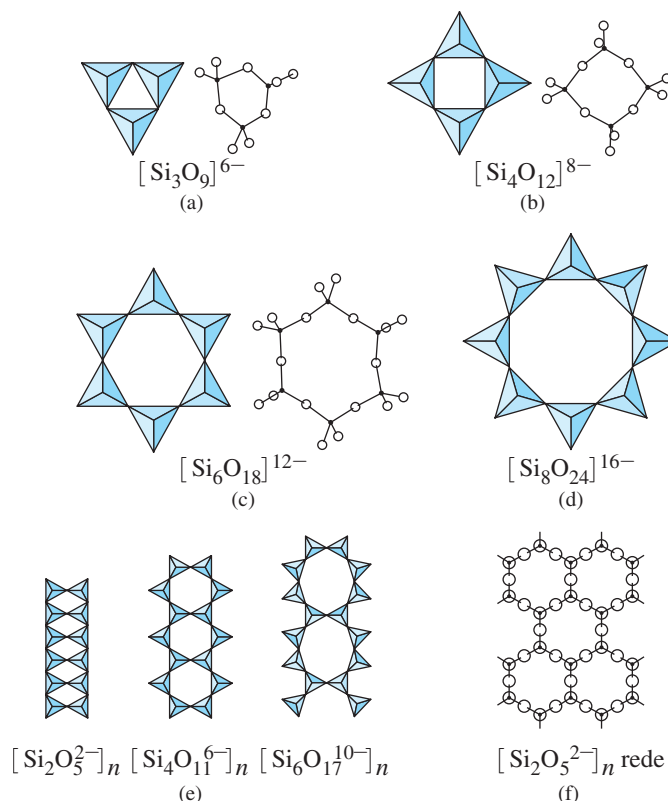


FIGURA 8.27 Estruturas do silicato. (Publicado em "Chemistry of the Elements", Greenwood et al., pp. 403, 405, Figuras 9.7, 9.9 e 9.10, Copyright Elsevier (1984).)

Por que os silanos e outros compostos análogos são menos estáveis (mais reativos) do que os hidrocarbonetos correspondentes? Em primeiro lugar, a ligação Si—Si é mais fraca que a ligação C—C (energias de ligação aproximadas, 340 e 368 kJ mol⁻¹, respectivamente), e as ligações Si—H são mais fracas do que ligações C—H (393 versus 435 kJ mol⁻¹). O silício é menos eletronegativo (1,92) do que o hidrogênio (2,30) e é, portanto, mais suscetível ao ataque nucleofílico; ele contrasta com o carbono, que é mais eletronegativo (2,54) do que o hidrogênio. Átomos de silício também são maiores e, portanto, proporcionam maior área de superfície para ataque por nucleófilos. Além disso, os átomos de silício têm orbitais *d* baixos, que podem atuar como aceptores de pares de elétrons de nucleófilos. Argumentos semelhantes podem ser usados para descrever a alta reatividade dos germanos, estananos e plumbanos. Acredita-se que os silanos sejam decompostos pela eliminação de: SiH₂ através de um estado de transição com uma ponte de hidrogênio (**Figura 8.28**). Esta reação pode ser usada para preparar silício de altíssima pureza.

O silício elementar tem a estrutura do diamante. O carbeto de silício, SiC, ocorre em muitas formas cristalinas, algumas com base na estrutura do diamante e algumas com base na estrutura da wurtzita (Figuras 7.6 e 7.8(b)). O carborundo, uma forma de carbeto de silício, é usado como um abrasivo, com uma dureza quase tão grande quanto a do diamante e uma baixa reatividade química. SiC também tem atraído interesse como um semiconductor de alta temperatura.

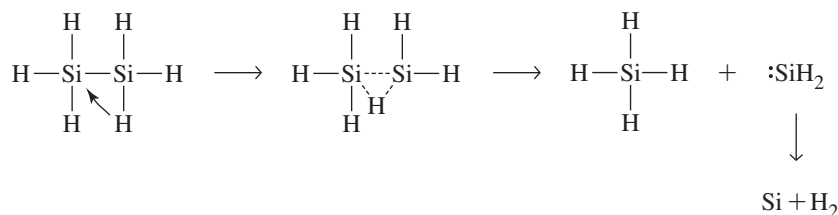
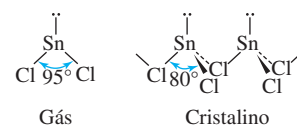


FIGURA 8.28 Decomposição de silanos.

Os elementos germânio, estanho e chumbo mostram uma importância crescente do estado de oxidação 2+, um exemplo do efeito do par inerte. Por exemplo, todos os três mostram dois conjuntos de haletos, de fórmula MX_4 e MX_2 . Para o germânio, os haletos mais estáveis têm a fórmula GeX_4 ; para o chumbo, é PbX_2 . Para os di-haletos, o metal apresenta um par isolado estereoquimicamente ativo. Isto leva à geometria curva para as moléculas gasosas e para estruturas cristalinas, em que o par isolado é evidente, como mostrado por $SnCl_2$ na margem desta página.



8.7 Grupo 15

O nitrogênio é o componente mais abundante da atmosfera terrestre (78,1% em volume). No entanto, o elemento só foi isolado em 1772, quando Rutherford, Cavendish e Scheele retiraram oxigênio e dióxido de carbono do ar. O fósforo foi inicialmente isolado da urina por Brandt em 1669. Pelo fato de o elemento brilhar no escuro em exposição ao ar, foi nomeado em grego *phos*, “luz” e *phoros*, “trazer”. Os três elementos mais pesados do Grupo 15^{XIX} foram isolados antes de nitrogênio e do fósforo. As datas da descoberta de arsênio, antimônio e bismuto são desconhecidas, mas os alquimistas estudaram estes elementos antes do século XV. Os elementos do Grupo 15 abrangem a gama que vai desde comportamentos não metálicos (nitrogênio e fósforo) até o comportamento metálico (bismuto), com os elementos entre eles (arsênio e antimônio) tendo propriedades intermediárias. Propriedades físicas selecionadas encontram-se na [Tabela 8.9](#).

TABELA 8.9 Propriedades dos elementos do Grupo 15

Elemento	Energia de ionização (kJ mol ⁻¹)	Afinidade eletrônica (kJ mol ⁻¹)	Ponto de fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C)	Eletronegatividade
N	1402	-7	-210	-195,8	3,066
P	1012	72	44 ^a	280,5	2,053
As	947	78	b	b	2,211
Sb	834	103	631	1587	1,984
Bi	703	91	271	1564	2,01 ^c

Fontes: dados de energias de ionização citados neste capítulo são de C. E. Moore, *Ionization Potentials and Ionization Limits Derived from the Analyses of Optical Spectra*, National Standard Reference Data Series, U.S. National Bureau of Standards, NSRDS-NBS 34, Washington, DC, 1970, salvo indicação em contrário. Valores de afinidade eletrônica listados neste capítulo são de H. Hotop e W. C. Lineberger, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1985**, 14, 731. Os potenciais-padrão de eletrodos listados neste capítulo são de A. J. Bard, R. Parsons e J. Jordan, eds., *Standard Potentials in Aqueous Solutions*, Marcel Dekker (for IUPAC), New York, 1985. As eletronegatividades citadas neste capítulo são de J. B. Mann, T. L. Meek e L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 2780, Tabela 2. Outros dados são de N. N. Greenwood e A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Elmsford, NY, 1984, exceto onde anotado.

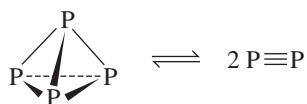
^a α -P₄; ^b Sublima a 615 °C; ^c Valor aproximado

8.7.1 Os elementos

O nitrogênio, um gás diatômico incolor, possui uma tripla ligação nitrogênio-nitrogênio muito curta (109,8 pm). A estabilidade incomum desta ligação é responsável pela baixa reatividade do N₂. O nitrogênio é apropriado como uma atmosfera inerte para reações que são sensíveis ao oxigênio ou à umidade. O nitrogênio líquido a 77 K é um refrigerador barato para estudar reações, aprisionando vapores solventes e refrigerando os magnetos supercondutores (para preservar o refrigerador de hélio líquido, que ferve a 4 K).

O fósforo tem muitos alótropos, sendo o fósforo branco, que existe em duas modificações, α -P₄ (cúbica) e β -P₄ (hexagonal), o mais comum. A condensação de fósforo gasoso ou líquido, os quais contêm moléculas de P₄ tetraédricas, produz principalmente a forma α , que se converte lentamente para a forma β acima de -76,9 °C. Durante a oxidação no ar, α -P₄ emite uma luz verde-amarela, um exemplo de fosforescência conhecida desde a antiguidade; o fósforo branco é comumente armazenado debaixo d'água para retardar sua oxidação.

^{XIX} Os elementos deste grupo são chamados às vezes de *pnicogênios* ou *pnictogênios*.



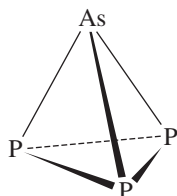
O aquecimento do fósforo branco na ausência de ar produz o fósforo vermelho, um material amorfo, polimérico. O fósforo preto é a forma mais termodinamicamente estável, obtida por aquecimento de fósforo branco em pressões muito altas. O fósforo preto converte-se em outras formas em pressões ainda maiores. Exemplos dessas estruturas são mostrados na [Figura 8.29](#). Informações detalhadas sobre alótropos do fósforo estão disponíveis.⁶¹

O fósforo existe como moléculas tetraédricas de P_4 nas fases líquida e gasosa. Em temperaturas muito elevadas, P_4 dissocia-se em P_2 . Quando se aproxima de 1800 °C, essa dissociação atinge 50%.

O fósforo branco (P_4) é prontamente acessível industrialmente a partir de minerais de fosfato, daí a alta demanda por rocha fosfática (Tabela 8.1). O fósforo branco é clorado ou oxigenado para produzir moléculas de P(III) e P(V) (por exemplo, PCl_3 , PCl_5 , POCl_3). Estas são matérias-primas para compostos de fósforo de alta demanda (por exemplo, ácido fosfórico (Seção 8.7.2) e fosfinas). Uma área de investigação bastante estimulada motivada por preocupações de sustentabilidade é a incorporação de átomos de fósforo a partir de fósforo branco, nestes compostos desejados sem a necessidade de sintetizar intermediários clorados ou oxigenados.⁶² A este respeito, a “ativação de P_4 ” está sendo ativamente perseguida.⁶³

Arsênio, antimônio e bismuto também apresentam alótropos. O alótropo de arsênio mais estável é a forma cinza (α), que é semelhante à forma romboédrica do fósforo. Na fase de vapor, o arsênio, assim como o fósforo, existe como As_4 tetraédrico. Antimônio e bismuto também têm formas α semelhantes. Estes três elementos têm uma aparência um pouco metálica, mas são apenas moderadamente bons condutores. O arsênio é o melhor condutor neste grupo, mas tem uma resistividade elétrica quase vinte vezes maior que a do cobre. O bismuto é o elemento mais pesado que tem um núcleo não radioativo; o polônio e todos os elementos mais pesados são radioativos.

Foram relatadas em 2009, as sínteses, em solução, e o isolamento de AsP_3 e SbP_3 , tetraedros semelhantes a P_4 .⁶⁴ Esses interpnictídeos são reagentes potencialmente úteis em ciência dos materiais como fontes estequiométricas 1:3 de elementos do Grupo 15.



Íons

Por mais de um século, as únicas espécies isoláveis contendo exclusivamente nitrogênio eram N_2 , nitreto (N^{3-}) e azida sódica (N_3^-). Nitretos principalmente de caráter iônico são formados por lítio e pelos elementos do Grupo 2. A síntese de nitreto de sódio, Na_3N , era um desafio de

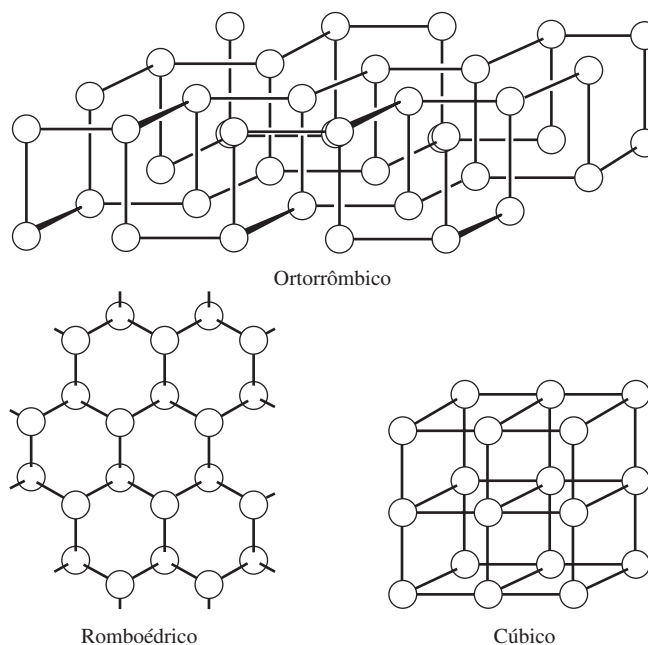


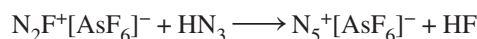
FIGURA 8.29 Alótropos do fósforo. (Publicado em “Chemistry of the Elements”, Greenwood et al., p.558, Copyright Elsevier (1984).)

longa data. Este composto explosivo não foi preparado com êxito até 2002, a partir de feixes atômicos de sódio e de nitrogênio em temperaturas de nitrogênio líquido.⁶⁵ O nitreto é um ligante pi-doador forte para os metais de transição (Capítulo 10).

Os compostos metálicos iônicos dos Grupo 1 e 2 de N_3^- linear são conhecidos. Muitos compostos azida covalentes também são conhecidos. Por exemplo, os elementos do Grupo 15 mais pesados formam ânions caracterizados estruturalmente $[E(N_3)_4]^-$ ($E = As, Sb$) e $[Bi(N_3)_5(DMSO)]^-$ (Figura 8.30).⁶⁶

Embora C_2^{2-} e O_2^{2-} fossem muito conhecidos, N_2^{2-} (diazenida) não foi caracterizado até 2001.⁶⁷ Em SrN_2 , a distância de ligação N—N é de 122,4 pm, comparável aos 120,8 pm na molécula O_2 isoeletrônica e muito mais do que os 109,8 pm em N_2 . A primeira diazenida de metais alcalinos, Li_2N_2 , foi isolada após o tratamento de LiN_3 em 750 K e aproximadamente 89000 atm.⁶⁸

Uma nova espécie, N_5^+ , foi relatada em 1999:



$N_5^+[AsF_6]^-$ não é estável em temperatura ambiente, mas pode ser preservado por várias semanas a $-78^\circ C$. O íon N_5^+ tem uma estrutura em forma de V, dobrada no nitrogênio central e linear nos átomos circundantes.⁶⁹

Tem havido interesse considerável em sintetizar o íon pentazolato, *ciclo*- N_5^- , que equivaleria eletronicamente para o íon ciclopentadieno, $C_5H_5^-$, um ligante-chave na química organometálica (Capítulo 13). Embora N_5^- tenha sido detectado em fase gasosa, o isolamento de compostos N_5^- não foi relatado.⁷⁰ Com base em estudos de marcação com ^{15}N , foi detectado que as misturas de HN_5/N_5^- em solução têm vidas muito curtas a $-40^\circ C$ em relação à formação de N_3^- e N_2 .⁷¹ No entanto, o *ciclo*- P_5 isoeletrônico foi preparado, mais notavelmente como um ligante no primeiro carbono metaloceno livre (Seção 15.2.2).⁷² Além disso, tanto P_4^{2-} quanto As_4^{2-} foram relatados, ambos com geometrias quadradas,⁷³ e N_4^{4-} foi relatado como uma ponte ligante.⁷⁴

Embora fosforetos, arsenetos e outros compostos do Grupo 15 sejam conhecidos com fórmulas que sugerem que sejam iônicos (por exemplo, Na_3P , Ca_3As_2), esses compostos são geralmente brilhantes e tem boa condutividade térmica e elétrica, propriedades mais consistentes com uma ligação metálica do que com uma ligação iônica.

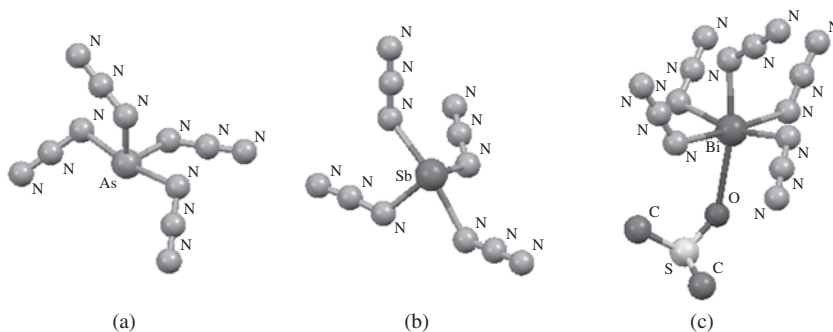


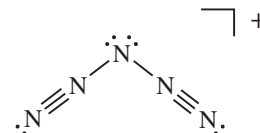
FIGURA 8.30 Estruturas moleculares de (a) $[As(N_3)_4]^-$, (b) $[Sb(N_3)_4]^-$ e (c) $[Bi(N_3)_5(DMSO)]^-$ (DMSO = Dimetil-sulfóxido). (Estruturas moleculares criadas com dados CIF, com átomos de hidrogênio omitidos para facilitar o entendimento.)

8.7.2 Compostos

Hidretos

Além da amônia, o nitrogênio forma os hidretos N_2H_4 (hidrazina), N_2H_2 (diazeno ou diimida) e HN_3 (ácido hidrazoico) (Figura 8.31).

A amônia é de grande importância industrial. Mais de 80% da amônia produzida é usada em fertilizantes, com usos adicionais que incluem a síntese de explosivos, fibras sintéticas – como nylon, rayon e poliuretanos – e uma grande variedade de compostos. A amônia líquida é usada como um solvente ionizante não aquoso.



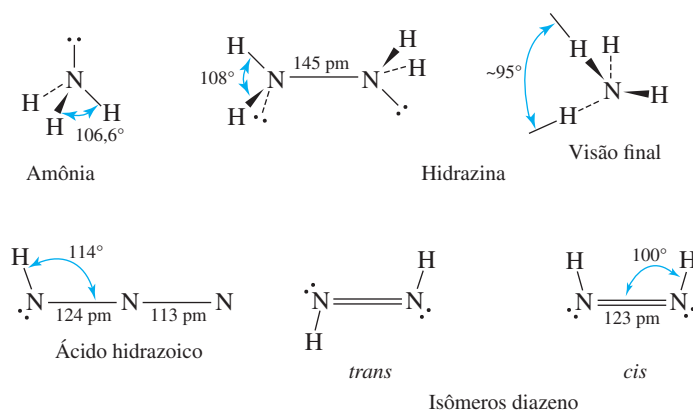
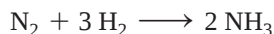


FIGURA 8.31 Hidretos de nitrogênio. Ligações múltiplas em ácido hidrazoico não são mostradas. (Dados dos ângulos de ligação de distâncias de A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5th ed., Oxford University Press, New York, 1984.)

Na natureza, a amônia é produzida pela ação de bactérias fixadoras de nitrogênio no N_2 atmosférico em condições muito suaves (temperatura ambiente e pressão de N_2 de 0,8 atm). Essas bactérias contêm nitrogenases, enzimas contendo ferro e molibdênio que catalisam a formação de NH_3 . Industrialmente, a amônia é sintetizada a partir de seus elementos pelo processo de Haber-Bosch, que tipicamente usa ferro finamente dividido como catalisador, com atividade reforçada pela adição de sais de potássio. Mesmo com um catalisador, este processo é muito mais difícil do que a via catalisada pela nitrogenase nas bactérias; tipicamente, são necessárias temperaturas acima de 380 °C e pressões de aproximadamente 200 atm. Fritz Haber ganhou o Prêmio Nobel de 1918 por essa descoberta e recebeu créditos por ter possibilitado a produção de fertilizantes comerciais e por ajudar a Alemanha na Primeira Guerra Mundial a substituir nitratos importados usados em explosivos. O N_2 para este processo é obtido por destilação fracionada de ar líquido, e H_2 é obtido a partir de hidrocarbonetos (Seção 8.2.1).



Em função do alto consumo global de energia necessário para produzir NH_3 , há grande interesse em sintetizar NH_3 a partir de seus elementos originais em condições mais brandas. A produção de amônia derivada de N_2 por meio de um complexo de ferro, um redutor de potássio e H_2 , relatada por Holland em 2011, é um feito muito importante.⁷⁵

A oxidação da hidrazina é altamente exotérmica:



O uso mais importante da hidrazina e de seus derivados metila é em combustíveis de foguetes. A hidrazina é um agente redutor versátil em soluções ácidas (como o íon hidrazônio protonado, $N_2H_5^+$, consulte os diagramas de Latimer e Frost na Seção 8.1.4) e básicas.

Os isômeros *cis* e *trans* do diazeno são estáveis somente em temperaturas muito baixas. Os derivados de flúor, N_2F_2 , são mais estáveis. Ambos os isômeros de N_2F_2 mostram as distâncias N—N compatíveis com ligações duplas (*cis* 120,9 pm; *trans* 122,4 pm). O aprimoramento das sínteses de *cis*- N_2F_2 e *trans*- N_2F_2 e um exame rigoroso do mecanismo de isomerização *cis-trans* foram relatados em 2010.⁷⁶ Em uma reação tecnicamente desafiadora, *cis*- N_2F_2 reage com SbF_5 em HF anidro para produzir $[N_2F][SbF_6]$ (Figura 8.32). A distância média de N—N de 110 pm em compostos N_2F^+ é quase idêntica à distância de ligação tripla em N_2 , de 109,8 pm.

A fosfina, PH_3 , é um gás altamente tóxico. Tem atrações intermoleculares significativamente mais fracas do que NH_3 em estado sólido; seus pontos de fusão e ebulição são muito inferiores aos da amônia (−133,5 °C e −87,5 °C para PH_3 versus −77,8 °C e −34,5 °C para NH_3). As fosfinas (PR_3 (R = H, alquila ou arila)), fosfitos ($P(OR)_3$), arsinas AsR_3 e estibinas, SbR_3 , são ligantes importantes na química de coordenação e de organometálicos.

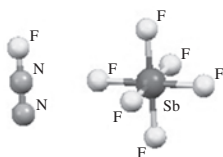


FIGURA 8.32 Estrutura molecular de $[N_2F][SbF_6]$ gerada a partir de dados CIF.

Óxidos e oxíons de nitrogênio

Óxidos de nitrogênio e íons contendo nitrogênio e oxigênio estão resumidos na Tabela 8.10. O óxido nitroso, N_2O , é usado como um anestésico odontológico e um propulsor de aerossóis. Na

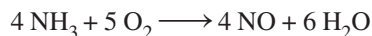
decomposição atmosférica, N_2O produz seus gases originais inócuos e é um substituto ambientalmente aceitável para os clorofluorocarbonos. Por outro lado, o N_2O contribui para o efeito estufa e sua concentração na atmosfera está aumentando. O comportamento do óxido nítrico como um ligante tem sido revisto.⁷⁷ O óxido nítrico, NO , também é um ligante (Capítulo 13) e tem muitas funções biológicas.

Os gases N_2O_4 e NO_2 formam um par interessante. Nas condições normais de temperatura e pressão, ambos existem em quantidades significativas em equilíbrio. N_2O_4 incolor, diamagnético tem uma ligação N—N fraca que pode dissociar-se prontamente para produzir NO_2 marrom, paramagnético.

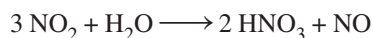
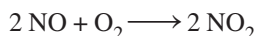
O óxido nítrico é formado na combustão de combustíveis fósseis e está presente em escapamentos de veículos e nas chaminés de usinas; ele também pode ser formado pela ação dos raios atmosféricos sobre N_2 e O_2 . Na atmosfera, NO é oxidado a NO_2 . Estes gases, muitas vezes coletivamente designados NO_x , contribuem para a chuva ácida, principalmente porque o NO_2 reage com a água atmosférica para formar o ácido nítrico. Acredita-se também que óxidos de nitrogênio sejam importantes na destruição da camada de ozônio da Terra (Seção 8.8.1).

O ácido nítrico é de imensa importância industrial, especialmente na síntese de nitrato de amônio, um sal usado principalmente como fertilizante. NH_4NO_3 é termicamente instável e sofre uma decomposição violentamente exotérmica em altas temperaturas. Atualmente, sua utilização em explosivos comerciais situa-se em segundo lugar em importância, perdendo apenas para seu uso como fertilizante.

O ácido nítrico é sintetizado comercialmente através de dois óxidos de nitrogênio. No primeiro, a amônia reage com oxigênio usando um catalisador de platina-ródio para formar o óxido nítrico, NO :



O óxido nítrico é então oxidado pelo ar e pela água:



O primeiro passo, oxidação de NH_3 , requer um catalisador, que é específico para a geração de NO . Caso contrário, pode ocorrer oxidação para formar N_2 :



Um oxianion de nitrogênio adicional é o peroxinitrito, ONOO^- , cuja estrutura tem conformações diferentes.⁷⁸ A estrutura de uma conformação de ONOO^- é mostrada na Figura 8.33; uma forma distorcida com diferentes ângulos e uma distância N—O diferente também é encontrada no cristal. O peroxinitrito pode desempenhar um papel importante na defesa celular contra a infecção e na química ambiental da água.⁷⁹

O nitrogênio apresenta química redox rica em solução aquosa, conforme indicado pelos diagramas de Latimer e de Frost na Seção 8.1.4.

EXERCÍCIO 8.6

Use os diagramas de Latimer e Frost para o nitrogênio em solução ácida (Seção 8.1.4) para determinar o potencial para $\text{HNO}_2 \longrightarrow \text{N}_2\text{H}_5^+$.

EXERCÍCIO 8.7

Mostre se a decomposição de NH_4NO_3 ($2 \text{NH}_4\text{NO}_3 \longrightarrow 2 \text{N}_2 + \text{O}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$) pode ser uma reação espontânea, baseada nos potenciais dados no Apêndice B-7, determinando tanto E° quanto ΔG° .

Entre os ácidos, o ácido fosfórico, H_3PO_4 , situa-se em segundo lugar, perdendo somente para o ácido sulfúrico na produção industrial. Um método comum de preparação envolve a combustão



$$\Delta H^\circ = 57,20 \text{ kJ mol}^{-1}$$

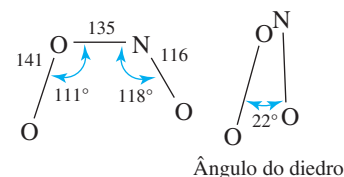
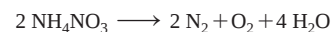


FIGURA 8.33 Estrutura do peroxinitrito.

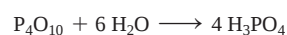
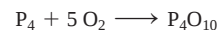
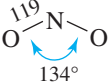
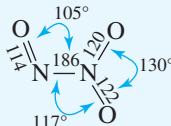
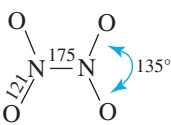
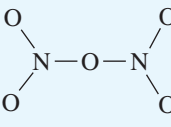
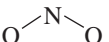
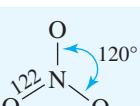
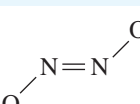
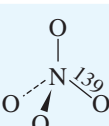
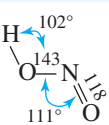
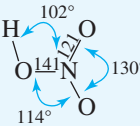


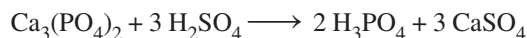
TABELA 8.10 Compostos e íons contendo nitrogênio e oxigênio

Fórmula	Nome	Estrutura ^a	Notas
N ₂ O	Óxido nitroso	$\text{N}^{113} \equiv \text{N}^{118} \text{O}$	pf = -90,9 °C; pe = -88,5 °C
NO	Óxido nítrico	$\text{N}^{115} \equiv \text{O}$	pf = -163,6 °C; pe = -151,8 °C; ordem de ligação aproximadamente 2,5; paramagnética
NO ₂	Dióxido de nitrogênio		Marrom, gás paramagnético; existe em equilíbrio com N ₂ O ₄ : 2 NO ₂ ⇌ N ₂ O ₄
N ₂ O ₃	Trióxido de dinitrogênio		pf = -100,1 °C; dissocia-se acima do ponto de fusão: N ₂ O ₃ ⇌ NO + NO ₂
N ₂ O ₄	Tetróxido de dinitrogênio		pf = -11,2 °C; pe = -21,15 °C; dissocia-se em 2 NO ₂ [ΔH(dissociação) = 57 kJ mol ⁻¹]
N ₂ O ₅	Pentóxido de dinitrogênio		Ligação N—O—N pode ser dobrada; consiste de NO ₂ ⁺ NO ₃ ⁻ no sólido
NO ⁺	Nitrosônio ou nitrosila	$\text{N}^{106} \equiv \text{O}$	Isoeletrônico com CO
NO ₂ ⁺	Nitrônio ou nitrila	$\text{O}^{115} = \text{N} = \text{O}$	Isoeletrônico com CO ₂
NO ₂ ⁻	Nitrito		Distância N—O varia de 113 a 123 pm, e o ângulo de ligação varia de 116° a 132°, dependendo do cátion; ligante versátil (ver Capítulo 9)
NO ₃ ⁻	Nitrato		Forma compostos com quase todos os metais; como ligante, tem uma variedade de modos de coordenação
N ₂ O ₂ ²⁻	Hiponitrito		Agente redutor
NO ₄ ³⁻	Ortonitrato		Sais de Na e K conhecidos; decompõe-se na presença de H ₂ O e CO ₂
HNO ₂	Ácido nitroso		Ácido fraco (pK _a = 3,3 a 25 °C); desproporcionais: 3 HNO ₂ ⇌ H ₃ O ⁺ + 2 NO + NO ₃ ⁻ em solução aquosa
HNO ₃	Ácido nítrico		Ácido forte em solução aquosa; soluções aquosas concentradas são fortes agentes oxidantes

Fonte: Dados de N. N. Greenwood e A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Elmsford, NY, 1984, pp. 508–545.

^aDistâncias em pm

do fósforo fundido, pulverizado em uma mistura de ar e vapor em uma câmara de aço inoxidável. O intermediário P_4O_{10} é convertido para H_3PO_4 . O ácido fosfórico também é sintetizado pelo tratamento de minerais de fosfato com ácido sulfúrico:



8.8 Grupo 16

Os elementos do Grupo 16, ou *calcogênios*, abrangem uma gama de comportamentos que vão desde não metálicos (oxigênio, enxofre e selênio) a metálicos (polônio), com o telúrio tendo propriedades intermediárias. As propriedades físicas selecionadas encontram-se na **Tabela 8.11**.

8.8.1 Os elementos

Os primeiros dois elementos do Grupo 16 são conhecidos como o O_2 , o gás incolor que compreende cerca de 21% da atmosfera terrestre, e o enxofre, um sólido não metálico amarelo. O terceiro elemento, o selênio, é importante no processo de xerografia. Um composto vermelho brilhante, formado por uma combinação de CdS e CdSe, é usado em vidros coloridos. Apesar de o selênio elementar ser altamente tóxico, traços são essenciais para a vida. O telúrio é usado em pequenas quantidades em ligas metálicas, em matização de vidro e em catalisadores na indústria da borracha. Todos os isótopos do polônio são radioativos. Seu decaimento radioativo altamente exotérmico tornou uma fonte de energia para satélites.

TABELA 8.11 Propriedades dos elementos do Grupo 16

Elemento	Energia de ionização (kJ mol ⁻¹)	Afinidade eletrônica (kJ mol ⁻¹)	Ponto de fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C)	Eletronegatividade
O	1314	141	-218,8	-183,0	3,610
S	1000	200	112,8	444,7	2,589
Se	941	195	217	685	2,424
Te	869	190	452	990	2,158
Po	812	180 ^a	250 ^a	962	2,19 ^a

Fonte: dados de energias de ionização citados neste capítulo são de C. E. Moore, *Ionization Potentials and Ionization Limits Derived from the Analyses of Optical Spectra*, National Standard Reference Data Series, U.S. National Bureau of Standards, NSRDS-NBS 34, Washington, DC, 1970, salvo indicação em contrário. Valores de afinidade eletrônica listados neste capítulo são de H. Hotop e W. C. Lineberger, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1985**, *14*, 731. Os potenciais-padrão de eletrodos listados neste capítulo são A. J. Bard, R. Parsons e J. Jordan, eds., *Standard Potentials in Aqueous Solutions*, Marcel Dekker (para IUPAC), New York, 1985. As eletronegatividades citadas neste capítulo são de J. B. Mann, T. L. Meek e L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 2780, Tabela 2. Outros dados são de N. N. Greenwood e A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Elmsford, NY, 1984, exceto onde anotado.

^a Valores aproximados

O enxofre, que ocorre como elemento livre em inúmeros depósitos naturais, é conhecido desde os tempos pré-históricos; é o enxofre “*brimstone*” citado na Bíblia. O enxofre era de interesse considerável para os alquimistas e, após o desenvolvimento da pólvora (uma mistura de enxofre, KNO_3 e carvão em pó) no século XIII, para os líderes militares também. Embora o oxigênio seja difundido na atmosfera da Terra e, combinado com outros elementos, na crosta terrestre (que contém 46% de oxigênio em massa) e em corpos d’água, o O_2 puro só foi isolado e caracterizado na década de 1770, por Scheele e Priestley. A síntese de oxigênio clássica de Priestley pelo aquecimento de HgO com luz solar focada por uma lente de aumento é um marco na química experimental. Selênio (1817) e telúrio (1782) foram descobertos logo depois e, por causa de suas semelhanças químicas, foram nomeados em homenagem à Lua (do grego, *selene*) e a Terra (do latim, *tellus*). Marie Curie descobriu o polônio em 1898; como o rádio, o polônio foi isolado em pequenas quantidades de toneladas de minério de urânio. As propriedades físicas destes elementos são mostradas na Tabela 8.11.

Oxigênio

O oxigênio existe principalmente sob a forma diatômica O_2 , mas traços de ozônio, O_3 , são encontrados na atmosfera superior e nas proximidades de descargas elétricas. O_2 é paramagnético e O_3 é diamagnético. O paramagnetismo de O_2 é a consequência de dois elétrons com *spins* paralelos ocupando orbitais $\pi^*(2p)$ (Seção 5.2.3). Além disso, os dois estados excitados conhecidos de O_2 têm elétrons π^* de *spins* opostos e têm mais energia em consequência dos efeitos de energia de emparelhamento e energia de troca (ver Seção 2.2.3):

Energia relativa (kJ mol^{-1})		
Estados excitados:	$\uparrow \downarrow \quad \underline{\hspace{1cm}}$	157,85
	$\uparrow \quad \downarrow$	94,72
Estado fundamental:	$\uparrow \quad \uparrow$	0

Esses estados eletrônicos excitados de O_2 podem ser alcançados quando os fótons são absorvidos na fase líquida, durante colisões moleculares; sob essas condições, um único fóton pode excitar simultaneamente duas moléculas que colidem. Estas absorções ocorrem na região visível do espectro, a 631 e 474 nm e dão origem à cor azul do líquido.⁸⁰ Esses estados excitados são importantes em muitos processos de oxidação. Evidentemente, o O_2 é essencial para a respiração; a hemoglobina desempenha um papel fundamental na facilitação do transporte de oxigênio para as células.

Embora as fases de oxigênio molecular tenham sido estudadas por muitos anos, a estrutura molecular de uma fase de alta pressão, ϵ -oxigênio, que consiste de moléculas tetraméricas $(O_2)_4$, ou O_8 , só foi determinada em 2006.⁸¹ Um alótropo vermelho escuro observado em pressões entre 10 e 96 GPa, O_8 consiste em coleções de unidades de O_2 paralelas (Figura 8.34(a)). As unidades de O_2 têm distâncias de ligação de 120(3) pm, comparáveis à distância oxigênio-oxigênio em O_2 livre, 120,8 pm; a ordem de ligação dentro de cada molécula de O_2 não é alterada significativamente após a formação desta fase. As distâncias oxigênio-oxigênio entre as unidades O_2 são muito maiores (218(1) pm).

A ligação entre as unidades O_2 em ϵ -oxigênio podem ser descritas como envolvendo os orbitais π^* de O_2 . Estes orbitais no O_2 livre estão ocupados por um único elétron, tornando as moléculas paramagnéticas. Quando quatro moléculas de O_2 se combinam para formar uma unidade de O_8 , dois orbitais π^* ocupados isoladamente de cada O_2 se sobrepõem, gerando quatro orbitais ligantes e quatro antiligantes. A Figura 8.34(b) mostra um destes orbitais. Os oito elétrons disponíveis ocupam os orbitais ligantes, emparelhando todos esses elétrons, compatível com o diamagnetismo observado para O_8 .⁸²

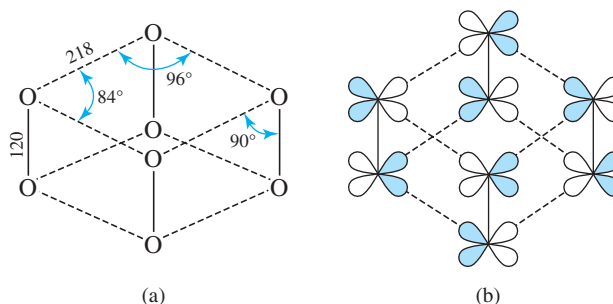
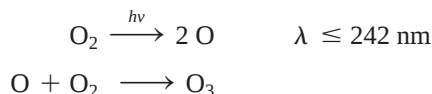
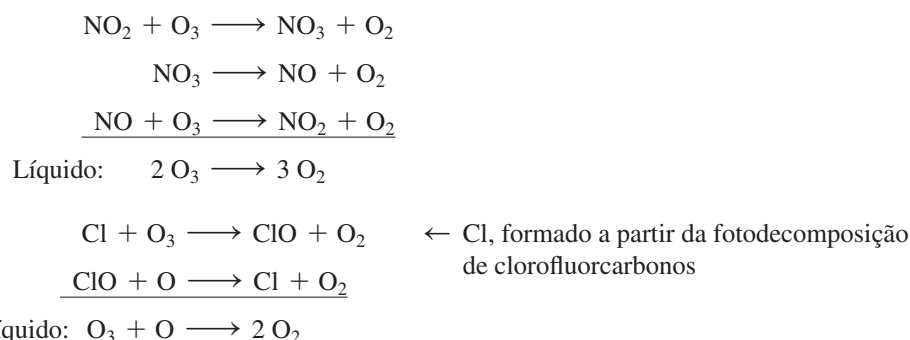


FIGURA 8.34 (a) Dimensões de uma unidade de O_8 em ϵ - O_2 . (b) Interações orbitais hipotéticas envolvendo orbitais π^* de O_2 em O_8 .

O ozônio absorve radiação ultravioleta abaixo de 320 nm, formando um escudo na atmosfera superior que protege a superfície da terra dos efeitos prejudiciais da radiação eletromagnética de alta energia. Existe uma preocupação crescente, porque os poluentes atmosféricos estão esgotando a camada de ozônio, com o esgotamento mais grave situado sobre a Antártida, como resultado de variações sazonais na circulação de ar de grandes altitudes. Na atmosfera superior, o ozônio é formado a partir de O_2 :



A absorção de radiação ultravioleta por O_3 provoca sua decomposição para O_2 . Portanto, uma concentração de ozônio em estado de equilíbrio é alcançada na atmosfera superior, em uma concentração normalmente suficiente para fornecer proteção ultravioleta significativa para a superfície da Terra. No entanto, alguns poluentes catalisam a decomposição do ozônio. Exemplos incluem os óxidos de nitrogênio de aeronaves voando alto (os óxidos de nitrogênio também são produzidos naturalmente em pequenas quantidades) e átomos de cloro de decomposição fotolítica de clorofluorcarbonetos de aerossóis e refrigerantes. Os processos que regulam a concentração de ozônio na atmosfera são extremamente complexos. As seguintes reações são exemplos de processos que parecem estar envolvidos na atmosfera. Embora estas reações possam ser realizadas em laboratório, a química computacional é usada frequentemente para modelar reações na atmosfera e propor caminhos alternativos para a depleção do ozônio.



O ozônio é um agente oxidante mais potente do que o O_2 ; em solução ácida, somente o flúor é um agente oxidante mais potente que o ozônio entre os elementos. Vários íons diatômicos e triatômicos de oxigênio são conhecidos (**Tabela 8.12**).

TABELA 8.12 Espécies O_2 e O_3 neutras e iônicas

Fórmula	Nome	Distância O—O (pm)	Notas:
O_2^+	Dioxigenil	111,6	Ordem de ligação 2,5
O_2	Dioxigênio	120,8	Coordenadas para metais de transição; O_2 únicos (estado excitado) importantes em reações fotoquímicas; agente oxidante
O_2^-	Superóxido	135	Agente oxidante moderado; compostos mais estáveis são KO_2 , RbO_2 , CsO_2
O_2^{2-}	Peróxido	149	Forma compostos iônicos com os metais alcalinos, Ca, Sr, Ba; agente oxidante forte
O_3	Ozona	127,8	Ângulo de ligação 116,8°; agente oxidante forte; absorve em UV (abaixo de 320 nm)
O_3^-	Ozonida	134	Formado a partir da reação de O_3 com hidróxidos de metais alcalinos secos, decompõe-se para O_2^-

Fonte: dados de Greenwood N. N. Greenwood e A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Elmsford, NY, 1984; K. P. Huber and G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of Diatomic Molecules*, Nostrand Reinhold Company, New York, 1979.

Enxofre

Mais alótropos são conhecidos para o enxofre do que para qualquer outro elemento, com a forma mais estável em temperatura ambiente (ortorrômbico, α -S₈) tendo oito átomos de enxofre organizados em um anel enrugado. A Figura 8.35 mostra três dos alótropos de enxofre mais comuns.⁸³

O aquecimento do enxofre resulta em interessantes alterações da viscosidade. A cerca de 119 °C, o enxofre derrete, produzindo um líquido amarelo, cuja viscosidade diminui gradualmente até cerca de 155 °C (Figura 8.36). O maior aquecimento faz com que a viscosidade aumente muito. Acima de 159 °C, o líquido derrama muito lentamente. Acima de cerca de 200 °C, a viscosidade diminui lentamente, com o líquido adquirindo por fim uma tonalidade avermelhada em temperaturas mais elevadas.⁸⁴

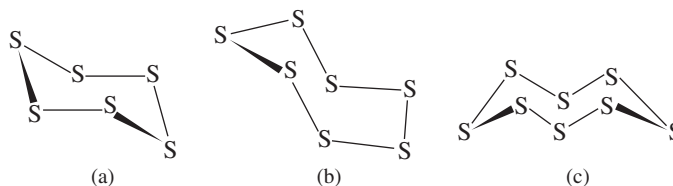


FIGURA 8.35 Estruturas dos alótropos comuns do enxofre. (a) S₆ (b) S₇ (c) α -S₈.

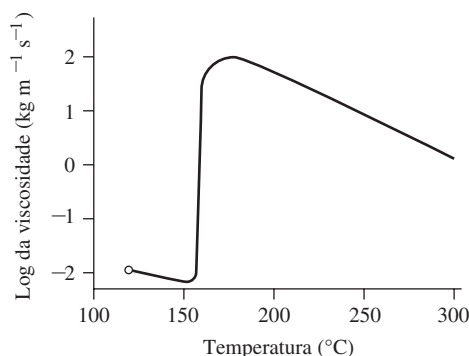
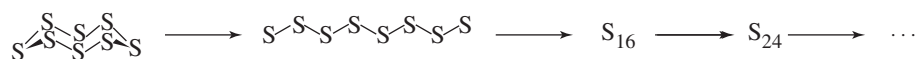


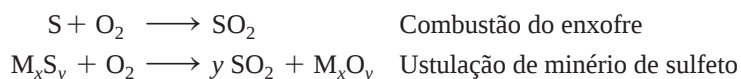
FIGURA 8.36 A viscosidade do enxofre.

A explicação dessas alterações de viscosidade envolve a tendência das ligações S–S para quebrar e se reformular em temperaturas elevadas. Acima de 159 °C, os anéis S₈ começam a se abrir; as cadeias S₈ resultantes podem reagir com outros anéis S₈ para abri-los e formar cadeias S₁₆, cadeias S₂₄ e assim por diante:

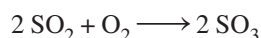


Quanto maiores forem as cadeias, mais poderão se entrelaçar com as demais e maior será a viscosidade. Anéis grandes também podem se formar pela ligação das extremidades das cadeias. As cadeias com mais de 200000 átomos de enxofre são formadas na temperatura de viscosidade máxima, próxima de 180 °C. Em temperaturas mais altas, a quebra térmica das cadeias de enxofre ocorre mais rapidamente do que a propagação das cadeias e o comprimento médio das cadeias diminui, com uma diminuição na viscosidade. Em temperaturas muito elevadas, aumenta o número de espécies brilhantemente coloridas como S₃, e o líquido assume uma coloração avermelhada. Quando o enxofre fundido é derramado em água fria, forma-se um sólido elástico que pode ser moldado facilmente. No entanto, esta forma eventualmente converte-se para uma forma α amarelo cristalino, o alótropo termodinamicamente mais estável, que consiste de anéis S₈ novamente.

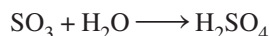
O ácido sulfúrico tem sido produzido há aproximadamente quatrocentos anos. O processo moderno para produzir H₂SO₄ começa com a síntese de SO₂, por combustão de enxofre ou por ustulação (aquecimento na presença de oxigênio) dos minerais sulfetos:



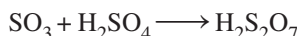
SO_2 é então convertido em SO_3 pela reação exotérmica



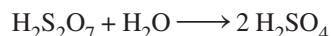
usando V_2O_5 ou outro catalisador apropriado em um conversor catalítico de múltiplos estágios (várias etapas são necessárias para alcançar altos rendimentos de SO_3). O SO_3 então reage com água para formar ácido sulfúrico:



Se SO_3 é passado diretamente na água, é formado um fino aerossol de gotículas de H_2SO_4 . Para evitar isso, o SO_3 é absorvido em solução de H_2SO_4 98% para formar ácido dissulfúrico, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ (óleo):



O $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ então é misturado com água para formar ácido sulfúrico:



O ácido sulfúrico é um líquido viscoso denso ($1,83 \text{ g cm}^{-3}$), que reage exotermicamente com a água. Quando o ácido sulfúrico concentrado é diluído com água, é essencial adicionar o ácido cuidadosamente à água; adicionar água ao ácido pode produzir respingos, porque a solução na parte superior pode ferver. O ácido sulfúrico também tem uma alta afinidade pela água, e atua como um agente desidratante. Por exemplo, o ácido sulfúrico faz com que o açúcar sofra combustão total por desidratação, deixando o carbono remanescente, e pode causar queimaduras graves e rápidas nos tecidos humanos.

Muitos compostos e íons que contêm enxofre e oxigênio são conhecidos; muitos destes são importantes ácidos ou bases conjugadas. Informações úteis sobre estes compostos e íons estão resumidas na **Tabela 8.13**.

O desafio de compreender o papel do enxofre nas nitrogenases e hidrogenases biológicas motiva a pesquisa extensiva para preparar modelos destas enzimas e conduz grande parte do trabalho atual que envolve compostos de enxofre.⁸⁵ A capacidade de catalisar a fixação do nitrogênio e a redução dos íons hidrogênio para o gás de hidrogênio em condições brandas em escala industrial economizaria uma quantidade significativa de energia. Esses desafios também estão na vanguarda da investigação da química inorgânica moderna.

Outros elementos

O selênio, um elemento tóxico, e o telúrio também existem em uma variedade de formas alotrópicas, enquanto o polônio, um elemento radioativo, existe em dois alótropos metálicos. O selênio é um fotocondutor – um condutor normalmente pobre, mas um bom condutor na presença de luz. É usado extensamente em xerografia, em células fotoelétricas e em dispositivos semicondutores.

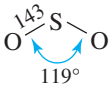
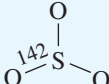
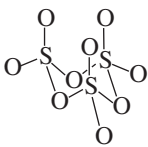
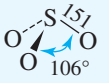
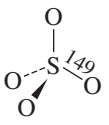
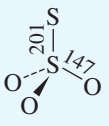
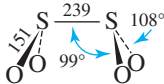
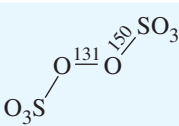
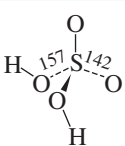
8.9 Grupo 17: os halogênios

Os compostos contendo halogênios (grego, *halos* + *gen*, “formador de sal”) são utilizados desde a antiguidade, com o primeiro uso provavelmente sendo o sal da rocha ou sal marinho (principalmente NaCl) como um conservante de alimentos. O isolamento e a caracterização dos elementos neutros, no entanto, ocorreu em um tempo relativamente recente.⁸⁶

8.9.1 Os elementos

Van Helmont reconheceu pela primeira vez o cloro como um gás, aproximadamente em 1630. Scheele conduziu estudos cuidadosos sobre o cloro na década de 1770 (o ácido clorídrico, que foi usado nessas sínteses, tinha sido preparado pelos alquimistas cerca de 900 dC). O iodo foi obtido por Courtois em 1811, por sublimação do produto da reação de ácido sulfúrico com cinzas de algas marinhas. Balard obteve o bromo em 1826 pela reação de cloro com MgBr_2 ,

TABELA 8.13 Moléculas e íons que contêm enxofre e oxigênio

Fórmula	Nome	Estrutura ^a	Notas
SO ₂	Dióxido de enxofre		pf = -75,5 °C; pe = -10,0 °C; gás incolor, asfixiante; produto da combustão de enxofre elementar
SO ₃	Trióxido de enxofre		pf = -16,9 °C; pe = 44,6 °C; formado a partir da oxidação de SO ₂ : SO ₂ + ½ O ₂ → SO ₃ ; em equilíbrio com trímero S ₃ O ₉ em fases líquida e gasosa; reage com água para formar ácido sulfúrico
	Trímero		
SO ₃ ²⁻	Sulfito		Base conjugada de HSO ₃ ⁻ , formada quando SO ₂ se dissolve na água
SO ₄ ²⁻	Sulfato		Simetria T _d , íon extremamente comum, utilizado em análise gravimétrica
S ₂ O ₃ ²⁻	Tiosulfato		Agente redutor moderado, usado na determinação analítica de I ₂ : I ₂ + 2 S ₂ O ₃ ²⁻ → 2 I ⁻ + S ₄ O ₆ ²⁻
S ₂ O ₄ ²⁻	Ditionito		Ligação S—S muito longa; dissocia-se para SO ₂ ⁻ : S ₂ O ₄ ²⁻ ⇌ 2 SO ₂ ⁻ ; sais de Zn e Na usados como agentes redutores
S ₂ O ₈ ²⁻	Peroxodissulfato		Agente oxidante útil, prontamente reduzido a sulfato: S ₂ O ₈ ²⁻ + 2 e ⁻ ⇌ 2 SO ₄ ²⁻ , E° = 2,01 V
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico		Simetria C ₂ pf = 10,4 °C; pe = ~300 °C (dec); ácido forte em solução aquosa; sofre autoionização: 2 H ₂ SO ₄ ⇌ H ₃ SO ₄ ⁺ + HSO ₄ ⁻ , pK = 3,57 a 25 °C

Fonte: Dados de N. N. Greenwood e A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Elmsford, NY, 1984, pp. 821–854.

^aDistâncias em pm

que era encontrado nos pântanos de água salgada. Embora o ácido fluorídrico tenha sido usado para condicionar o vidro desde finais do século XVII, o flúor elementar só foi isolado em 1886, quando Moissan obteve este gás reativo por eletrólise de KHF₂ em HF anidro. O astato, um dos últimos elementos não transurânicos a ser produzido, foi primeiramente sintetizado em 1940 por Corson, Mackenzie e Segre por bombardeamento de ²⁰⁹Bi com partículas alfa. Todos os isótopos de astato são radioativos (o isótopo que durou mais tempo tem uma meia-vida de 8,1 horas) e, consequentemente, a química deste elemento tem sido estudada com dificuldade.

Todos os halogênios neutros são diatômicos e prontamente reduzidos para íons haletos. Todos se combinam com o hidrogênio para formar gases que, com exceção do HF, estão ácidos fortes em solução aquosa. Algumas propriedades físicas dos halogênios estão reunidas na [Tabela 8.14](#).

A química dos halogênios é regida por sua tendência para adquirir um elétron, para alcançar uma configuração eletrônica de gás nobre. Os halogênios são excelentes agentes oxidantes, com

F_2 , sendo o agente oxidante mais forte de todos os elementos. A tendência dos átomos halogênios para atrair elétrons é refletida em suas altas afinidades eletrônicas e eletronegatividades.

F_2 é extremamente reativo e deve ser manuseado com técnicas especiais; sua síntese padrão é feita por eletrólise de fluoretos fundidos, tais como KF. O Cl_2 gasoso é amarelo e tem um odor que é reconhecido como o odor característico do “cloro” alvejante (uma solução alcalina de hipoclorito, ClO^- , que existe em equilíbrio com pequenas quantidades de Cl_2). O Br_2 é um líquido vermelho escuro que evapora facilmente. O I_2 é um sólido preto, lustroso, facilmente sublimável em temperatura ambiente, para produzir um vapor roxo e, como os outros halogênios, é altamente solúvel em solventes apolares. A cor das soluções de iodo varia significativamente com a capacidade de doador do solvente, normalmente dando cores vivas como consequência de interações de transferência de carga (Capítulo 6). O iodo é um agente oxidante moderadamente bom, mas é o mais fraco dos halogênios. As soluções de iodo em álcool (“tintura de iodo”) são antissépticos de uso domésticos. Por causa da sua radioatividade, o astato não tem sido estudado extensivamente; seria interessante poder comparar suas propriedades e reações com as dos outros halogênios.

TABELA 8.14 Propriedades dos elementos do Grupo 17: os halogênios^a

Elemento	Energia de ionização (kJ mol ⁻¹)	Afinidade eletrônica (kJ mol ⁻¹)	Eletronegatividade	Moléculas de halogênio, X_2			
				Ponto de fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C)	Distância X—X (pm)	ΔH de dissociação (kJ mol ⁻¹)
F	1681	328	4,193	-218,6	-188,1	143	158,8
Cl	1251	349	2,869	-101,0	-34,0	199	242,6
Br	1140	325	2,685	-7,25	59,5	228	192,8
I	1008	295	2,359	113,6 ^a	185,2	266	151,1
At	930 ^b	270 ^b	2,39 ^b	302 ^b			

Fonte: dados de energias de ionização citados neste capítulo são de C. E. Moore, *Ionization Potentials and Ionization Limits Derived from the Analyses of Optical Spectra*, National Standard Reference Data Series, U.S. National Bureau of Standards, NSRDS-NBS 34, Washington, DC, 1970, salvo indicação em contrário. Valores de afinidade eletrônica listados neste capítulo são de H. Hotop e W. C. Lineberger, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1985**, 14, 731. Os potenciais-padrão de eletrodos listados neste capítulo são de A. J. Bard, R. Parsons e J. Jordan, eds., *Standard Potentials in Aqueous Solutions*, Marcel Dekker (for IUPAC), New York, 1985. As eletronegatividades citadas neste capítulo são de J. B. Mann, T. L. Meek e L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 2780, Tabela 2. Outros dados são de N. N. Greenwood e A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Elmsford, NY, 1984, exceto onde anotado.

^a Sublima-se prontamente

^b Valores aproximados

Várias tendências nas propriedades físicas dos halogênios são imediatamente aparentes (Tabela 8.14). À medida que o número atômico aumenta, diminui a capacidade do núcleo de atrair elétrons mais externos; consequentemente, o flúor é o mais eletronegativo e tem a maior energia de ionização, e o astato é mais baixo em ambas as propriedades. Com o aumento de tamanho e número de elétrons das moléculas diatômicas, conforme se vai descendo a tabela periódica, as interações de London entre as moléculas aumentam: F_2 e Cl_2 são gases, Br_2 é um líquido e I_2 é um sólido como consequência dessas interações. As tendências não são inteiramente previsíveis, porque o flúor e seus compostos apresentam um comportamento que é substancialmente diferente do que poderia ser previsto por extrapolação das características dos outros membros do grupo.

Uma propriedade marcante de F_2 é sua entalpia de dissociação de ligações notavelmente baixa, um fator importante para a alta reatividade dessa molécula. A extrapolação das entalpias de dissociação de ligação dos outros halogênios iria produzir um valor de aproximadamente 290 kJ mol⁻¹, quase o dobro do valor real. É provável que a fraqueza da ligação F—F seja em grande parte uma consequência das repulsões entre os pares de elétrons não ligantes.⁸⁷ O pequeno tamanho do átomo do flúor coloca esses pares em estreita proximidade quando as ligações F—F são formadas. As repulsões eletrostáticas entre estes pares nos átomos vizinhos resultam em ligações mais fracas e uma distância de ligação do equilíbrio significativamente maior do que a esperada na ausência de tais repulsões.

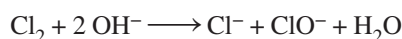
Por exemplo, o raio covalente obtido para outros compostos de flúor é 64 pm e uma distância F—F de 128 pm seria esperada em F₂. No entanto, a distância real é 143 pm. É significativo que o oxigênio e o nitrogênio compartilham anomalias similares com flúor; as ligações O—O em peróxidos e as ligações N—N em hidrazinas são mais longas que as somas de seus raios covalentes, e estas ligações são mais fracas do que as correspondentes ligações S—S e P—P nos respectivos grupos destes elementos. No caso de oxigênio e nitrogênio, é provável que a repulsão de pares de elétrons em átomos vizinhos também desempenhe um papel importante na pouca força dessas ligações.^{XX} A reatividade muito alta de F₂ é atribuída tanto à fraqueza dessas ligações flúor-flúor, quanto ao pequeno tamanho e à alta eletronegatividade do flúor.

Dos ácidos hidroalogenígenos, HF é o mais fraco em solução aquosa ($pK_a = 3,2$ a 25 °C); HCl, HBr e HI são todos ácidos fortes. Embora HF reaja com a água, as ligações de hidrogênio fortes ocorrem entre F⁻ e o íon hidrônio, para formar o par iônico H₃O⁺F⁻, reduzindo o coeficiente de atividade de H₃O⁺. À medida que a concentração de HF aumenta, no entanto, sua tendência para formar H₃O⁺ aumenta, como resultado da maior reação deste par iônico com HF.



Esta opinião é apoiada por estudos cristalográficos de raio X dos pares iônicos H₃O⁺F⁻ e H₃O⁺F₂⁻.⁸⁸

O cloro e compostos de cloro são usados como agentes clareadores e de desinfecção. Talvez o hipoclorito, OCl⁻, seja o mais comumente conhecido destes compostos, uma solução de alvejante de uso doméstico preparada dissolvendo-se gás cloro em hidróxido de sódio ou cálcio.



Os potenciais redox associados a esta reação são fornecidos no diagrama de Latimer para cloro em solução básica (Apêndice B-7). O diagrama de Frost para o cloro é mostrado na Figura 8.37. O desproporcionamento de Cl₂ para Cl⁻ e OCl⁻ em solução básica é previsto pela Figura 8.37, porque Cl₂ está acima da linha entre Cl⁻ e OCl⁻. A mudança de energia livre de Cl₂ para OCl⁻ é positiva (mais elevado na escala nE°), mas a mudança de energia livre de Cl₂ para Cl⁻ é negativa e maior em magnitude, resultando em uma variação líquida de energia livre negativa e uma reação de desproporcionamento espontâneo. O perclorato é um agente oxidante extremamente forte, e o perclorato de amônio é usado como um combustível de foguete. No outono de 2001, o dióxido de cloro, ClO₂, foi usado para desinfetar o correio dos Estados Unidos e pelo menos um escritório do Congresso dos Estados Unidos que pode ter sido infectado com antraz. Esse gás também é utilizado como uma alternativa ao Cl₂ para purificar a água potável e como agente alvejante na indústria de papel.

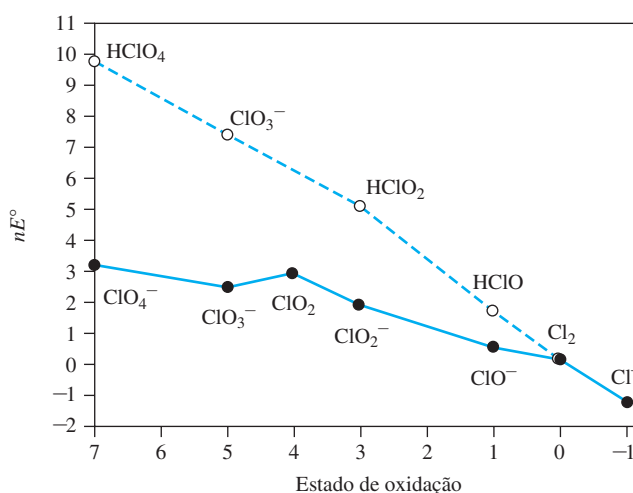


FIGURA 8.37 O diagrama de Frost para espécies de cloro. A linha tracejada é para soluções ácidas, e a linha contínua é para soluções básicas.

^{XX} Propriedades anômalas do flúor, oxigênio e nitrogênio foram discutidas por Politzer P em *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 6235, e *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 3350.

EXERCÍCIO 8.8

Escreva as semirreações balanceadas para os seguintes pares redox em solução ácida: $\text{ClO}_4^-/\text{ClO}_3^-$, $\text{ClO}_3^-/\text{HClO}_2$, $\text{HClO}_2/\text{HClO}$, HClO/Cl_2 , Cl_2/Cl^- . (As únicas espécies necessárias para o balanceamento são H_2O e H^+ .)

Íons poliatômicos

Além dos íons de haletos monoatômicos comuns, numerosas espécies poliatômicas, tanto catiônicas quanto aniônicas, foram preparadas. O íon tri-iodeto marrom, I_3^- , é formado a partir de I_2 e I^- :



Outros íons poli-iodeto foram caracterizados; em geral, estes podem ser vistos como agregados de I_2 e I^- (algumas vezes I_3^-). Exemplos são mostrados na **Figura 8.38**.

Os halogênios Cl_2 , Br_2 e I_2 também podem ser oxidados para espécies catiônicas. Exemplos incluem os íons diatômicos Br_2^+ e I_2^+ (Cl_2^+ foi caracterizado em tubos de escape de baixa pressão, mas é muito menos estável), I_3^+ e I_5^+ . I_2^+ dimeriza para formar I_4^{2+} .

**Inter-halogênios**

Os halogênios formam muitos compostos contendo dois ou mais halogênios diferentes. Como os halogênios originais, estes podem ser diatômicos, como ClF , ou poliatômicos, como ClF_3 , BrF_5 ou IF_7 . Muitos íons poliatômicos contendo dois ou mais halogênios foram sintetizados. A **Tabela 8.15** enumera as espécies inter-halogênicas neutras (em quadros) e iônicas. O efeito do tamanho do átomo central pode prontamente ser observado, com o iodo sendo o único elemento capaz de ter até sete átomos de flúor em uma molécula neutra, enquanto o cloro e o bromo têm um máximo de cinco átomos de flúor. O efeito do tamanho também é evidente nos íons, com o iodo sendo o único halogênio grande o suficiente para exibir íons de fórmula XF_6^+ e XF_8^- .

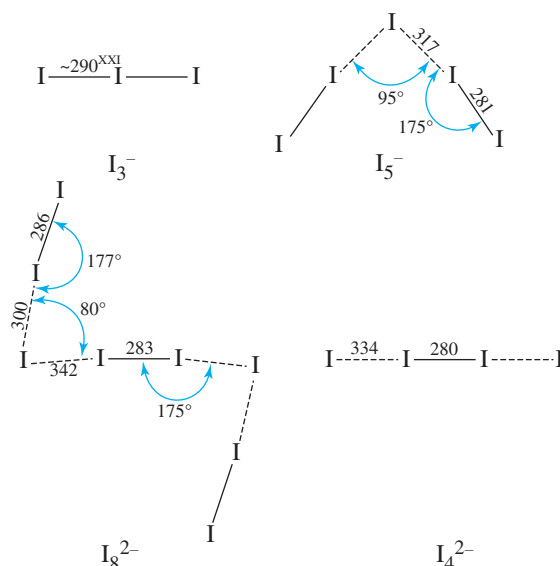
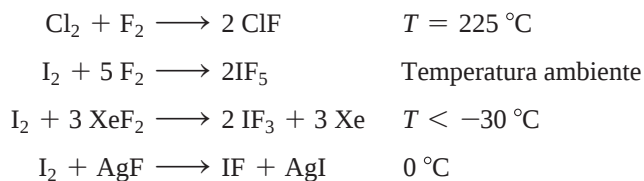


FIGURA 8.38 Íons poli-iodo (Dados de N. N. Greenwood e A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Elmsford, NY, 1984, pp. 821–854.)

^{XXI} As distâncias no tri-iodeto variam dependendo do cátion. Em alguns casos, ambas as distâncias I—I são idênticas, mas, na maioria dos casos, são diferentes. Diferenças nas distâncias I—I de até 33 pm foram relatadas.

Os inter-halogênios neutros podem ser preparados pela reação direta dos elementos (o produto favorecido muitas vezes dependendo da relação molar de halogênios utilizados) e a reação de halogênios com haletos metálicos ou com outros agentes halogenantes. Exemplos incluem:



Os inter-halógenos também servem como intermediários na síntese de outros inter-halógenos:

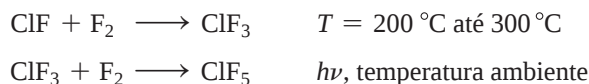


TABELA 8.15 Espécies inter-halogênicas

Estado de oxidação formal do átomo central	Número de pares isolados no átomo central	Compostos e íons					
+7	0	IF ₇					
		IF ₆ ⁺					
		IF ₈ ⁻					
+5	1	ClF ₅	BrF ₅	IF ₅			
		ClF ₄ ⁺	BrF ₄ ⁺	IF ₄ ⁺			
				BrF ₆ ⁻	IF ₆ ⁻		
+3	2	ClF ₃	BrF ₃	IF ₃	I ₂ Cl ₆		
		ClF ₂ ⁺	BrF ₂ ⁺	IF ₂ ⁺	ICl ₂ ⁺	IBr ₂ ⁺	IBrCl ⁺
		ClF ₄ ⁻	BrF ₄ ⁻	IF ₄ ⁻	ICl ₄ ⁻		
+1	3	ClF	BrF	IF	BrCl	ICl	IBr
		ClF ₂ ⁻	BrF ₂ ⁻	IF ₂ ⁻	BrCl ₂ ⁻	ICl ₂ ⁻	IBr ₂ ⁻
						Br ₂ Cl ⁻	I ₂ Cl ⁻
						I ₂ Br ⁻	IBrCl ⁻

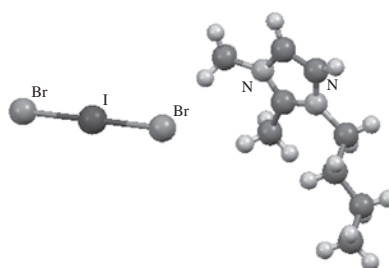
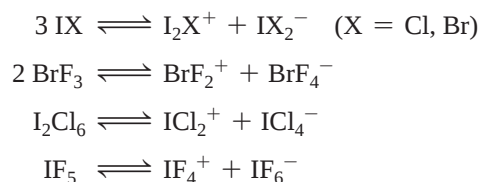


FIGURA 8.39 Estrutura molecular de 1,2-dimetil-3-butilimidazólio iododibromida gerada a partir de dados CIF.

Vários inter-halogênios sofrem autoionização na fase líquida e foram estudados como solventes não aquosos. Exemplos incluem:



O uso de sais tri-haletos, incluindo os sais dos ânions inter-halogênios, como eletrólitos em células solares estimula a pesquisa atual nesta área.⁸⁹ Na busca deste objetivo, 1,2-dimetil-3-butilimidazólio iododibrometo já foi caracterizado estruturalmente (**Figura 8.39**).⁹⁰

Pseudo-halogênios

Paralelos foram observados entre a química dos halogênios e outras espécies diméricas. As moléculas diméricas, mostrando considerável semelhança com os halogênios, são chamadas frequentemente de **pseudo-halogênios**. O Capítulo 15 traçará paralelos entre os halogênios e os pseudo-halogênios, incluindo exemplos de química organometálica. No entanto, o conceito de pseudo-halogênios também é instrutivo na química do grupo representativo. Por exemplo, existem muitas semelhanças entre os halogênios e os cianogênios, NCCN. O monoânion, CN^- , é bem conhecido; combina-se com o hidrogênio para formar o ácido fraco HCN e, com Ag^+ e Pb^{2+} , para formar precipitados de baixa solubilidade em água. Compostos inter-halogênios tais como FCN, ClCN, BrCN e ICN são conhecidos. Cianogênio, como os halogênios pode adquirir ligações duplas ou triplas carbono-carbono. A noção de pseudo-halogênios é uma ferramenta útil de classificação que será explorada no Capítulo 15.^{XXII}

8.10 Grupo 18: os gases nobres

Os elementos do Grupo 18, tradicionalmente designados gases “inertes” ou “raros”, já não satisfazem esses rótulos antigos. Esses elementos têm uma química interessante e são bastante abundantes. O hélio, por exemplo, é o segundo elemento mais abundante no universo, e o argônio é o terceiro componente mais abundante no ar seco, aproximadamente 24 vezes mais abundante em volume do que o dióxido de carbono.

8.10.1 Os elementos

Cavendish obteve a primeira evidência experimental para os gases nobres em 1766. Em uma série de experimentos no ar, ele foi capaz de retirar sequencialmente nitrogênio (então conhecido como “ar flogisticado”), oxigênio (“ar deflogisticado”) e dióxido de carbono (“ar fixado”) do ar por meios químicos; mas um pequeno resíduo, de não mais que uma parte em 120, resistiu a todas as tentativas de reação.⁹¹ A natureza dessa fração de ar continuou a ser um mistério por mais de um século. Por fim, foi demonstrado que seria uma mistura de argônio e outros gases nobres.^{XXIII}

Durante um eclipse solar em 1868, uma nova linha de emissão, não correspondendo a nenhum elemento conhecido, foi encontrada no espectro da coroa solar. Locklear e Frankland propuseram a existência de um novo elemento, o hélio (sol, do grego *helios*). Posteriormente, observou-se a mesma linha espectral nos gases do Monte Vesúvio.

No início da década de 1890, Lord Rayleigh e William Ramsay observaram uma discrepância na densidade aparente do nitrogênio isolado do ar e da amônia. Os dois pesquisadores, independentemente, realizaram experimentos meticulosos para isolar e caracterizar o que parecia ser uma nova forma de nitrogênio (a fórmula N_3 foi uma sugestão) ou um novo elemento. Por fim, os dois trabalharam cooperativamente, com Ramsay aparentemente sendo o primeiro a sugerir que o gás desconhecido poderia localizar-se na tabela periódica após o elemento cloro. Em 1895, eles relataram os detalhes de suas experiências e evidências do elemento que tinham isolado: argônio (do grego, *argos*, sem trabalho, preguiçoso).⁹²

Dentro de três anos, Ramsay e Travers tinham isolado três elementos adicionais por destilação de baixa temperatura do ar líquido: neônio (do grego, *neos*, novo), criptônio (do grego, *kryptos*, escondido) e xenônio (do grego, *xenos*, estranho). O último dos gases nobres, radônio, foi isolado como um produto do decaimento nuclear em 1902.

O hélio é bastante raro na Terra, mas é o segundo elemento mais abundante no universo (76% H, 23% He) e é um componente importante das estrelas. O gás natural cru em geral contém hélio. O hélio disponível comercialmente é obtido através de sua separação destas misturas gaso-

^{XXII} Para obter exemplos adicionais de pseudo-halogênios, consulte J. Ellis, *J. Chem. Educ.*, **1976**, 53, 2.

^{XXIII} As experiências de Cavendish e outros desenvolvimentos primordiais na química dos gases nobres estão descritos em E. N. Hiebert, “Historical Remarks on the Discovery of Argon: The First Noble Gas”, in H. H. Hyman, ed., *Noble Gas Compounds*, University of Chicago Press, Chicago, 1963, pp. 3–20.

sas por destilação fracionada. Os outros gases nobres, com exceção do radônio, estão presentes em pequenas quantidades no ar (**Tabela 8.16**) e geralmente são obtidos por destilação fracionada de ar líquido. O hélio é usado como uma atmosfera inerte para soldadura de arco, em balões meteorológicos e em misturas de gases usados no mergulho em águas profundas, mas é menos solúvel no sangue do que o nitrogênio. O hélio líquido (com um ponto de ebulição de 4,2 K) é usado como refrigerante para magnetos supercondutores em instrumentos de RMI e RMN. O argônio, o gás nobre menos caro, é usado como uma atmosfera inerte para estudar reações químicas, para processos metalúrgicos em alta temperatura e para o enchimento de lâmpadas incandescentes. Os gases nobres emitem luz de cores vívidas quando uma descarga elétrica é passada através deles; a cor varia de acordo com os gases utilizados. O espectro de emissão do neon é responsável pelos luminosos vermelho-alaranjados brilhantes de neon. Todos os isótopos do radônio são radioativos; o isótopo de meia-vida mais longa, ^{222}Rn , tem uma meia-vida de apenas 3,825 dias. Há preocupação em relação ao nível de radônio em muitos lares. Uma causa potencial de câncer de pulmão, o radônio é formado a partir do decaimento de quantidades traço de urânio em certas formações rochosas e em si sofre decaimento alfa, gerando isótopos radioativos filhos. O radônio pode entrar nas casas através de pisos e paredes do porão. Propriedades importantes dos gases nobres são mostradas na Tabela 8.16.

TABELA 8.16 Propriedades dos elementos do Grupo 18: os gases nobres

Elemento	Energia de ionização (kJ mol ⁻¹)	Ponto de fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C)	Entalpia de vaporização (kJ mol ⁻¹)	Eletro-negatividade	Abundância no ar seco (% por volume)
He ^a	2372	–	–268,93	0,08	4,160	0,000524
Ne	2081	–248,61	–246,06	1,74	4,787	0,001818
Ar	1521	–189,37	–185,86	6,52	3,242	0,934
Kr	1351	–157,20	–153,35	9,05	2,966	0,000114
Xe	1170	–111,80	–108,13	12,65	2,582	0,0000087
Rn	1037	–71	–62	18,1	2,60 ^b	Traço

Fonte: dados de energias de ionização citados neste capítulo são de C. E. Moore, *Ionization Potentials and Ionization Limits Derived from the Analyses of Optical Spectra*, National Standard Reference Data Series, U.S. National Bureau of Standards, NSRDS-NBS 34, Washington, DC, 1970, salvo indicação em contrário. Valores de afinidade eletrônica listados neste capítulo são de H. Hotop e W. C. Lineberger, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1985**, 14, 731. Os potenciais-padrão de eletrodos listados neste capítulo são de A. J. Bard, R. Parsons e J. Jordan, eds., *Standard Potentials in Aqueous Solutions*, Marcel Dekker (for IUPAC), New York, 1985. As eletronegatividades citadas neste capítulo são de J. B. Mann, T. L. Meek e L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 2780, Tabela 2. Outros dados são de N. N. Greenwood e A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Elmsford, NY, 1984, exceto onde anotado.³

^a O hélio não pode ser congelado em 1 atm de pressão

^b Valor aproximado

8.10.2 Química dos elementos do Grupo 18

No passado acreditava-se que os elementos do Grupo 18 eram totalmente inertes como consequência das configurações eletrônicas de valência do “octeto” muito estável de seus átomos. Sua química era simples: não havia!

Os primeiros compostos químicos contendo gases nobres a serem descobertos foram os **clatratos**, compostos “gaiola”, nas quais os átomos do gás nobre poderiam ficar presos. Experimentos no final da década de 1940 mostraram que, quando a água ou soluções contendo hidroquinona (*p*-di-hidroxibenzeno, HO—C₆H₄—OH) eram cristalizadas sob altas pressões de certos gases, poderiam se formar redes de ligações hidrogênio tendo grandes cavidades, com moléculas de gás presas nas cavidades. Clatratos contendo os gases nobres argônio, criptônio e xenônio – bem como aqueles que contêm moléculas pequenas tais como SO₂, CH₄ e O₂ – foram produzidas. Não foram encontrados clatratos para o hélio e o neônio; estes átomos são pequenos demais para ficarem presos.

Apesar de clatratos de três gases nobres terem sido preparados no início da década de 1960, nenhum composto contendo átomos de gás nobre ligados covalentemente foram sintetizados. Tentativas foram feitas para reagir o xenônio com flúor elementar, mas sem sucesso. Essa situação

mudou drasticamente em 1962. Neil Bartlett observou que PtF_6 mudava de cor por exposição ao ar. Ele demonstrou que PtF_6 estava servindo como um agente oxidante nesta reação e que a mudança de cor devia-se à formação de $\text{O}_2^+ [\text{PtF}_6]^-$.⁹³ Bartlett notou a semelhança entre as energias de ionização do xenônio (1169 kJ mol^{-1}) e O_2 (1175 kJ mol^{-1}) e reagiu Xe com PtF_6 . Ele observou uma mudança de cor do vermelho profundo de PtF_6 para amarelo alaranjado e relatou o produto como sendo $\text{Xe}^+ [\text{PtF}_6]^-$.⁹⁴ Embora esta formulação tenha por fim sido provada como incorreta (a reação, na verdade, produzia uma complexa mistura de compostos de xenônio), estes compostos foram os primeiros compostos de gás nobre ligados covalentemente a serem sintetizados. Os compostos XeF_2 e XeF_4 logo foram caracterizados, e outros compostos de gás nobre surgiram a seguir.^{XXIV}

Compostos de gás nobre com xenônio são os mais diversos.⁹⁵ A maioria da outra química deste grupo é de compostos de criptônio.⁹⁶ Há evidências da existência de RnF_2 , mas o estudo da química do radônio é dificultada pela alta radioatividade do elemento. O primeiro composto “estável” de argônio, HArF , foi relatado em 2000.⁹⁷ Este composto foi sintetizado pela condensação de uma mistura de argônio e um polímero HF–piridina em um substrato de CsI a 7,5 K. Embora estável a uma temperatura baixa, HArF decompõe-se em temperatura ambiente. Espécies transitórias, contendo hélio e neônio, foram observadas utilizando-se espectrometria de massa. No entanto, a maioria dos compostos de gás nobre conhecidos é de xenônio com os elementos F, O e Cl; também foram relatados alguns compostos com ligações Xe–N, Xe–C e até mesmo Xe – ligações de metais de transição. Exemplos de íons e compostos de gases nobres são apresentados na **Tabela 8.17**.

As estruturas dos compostos de xenônio proporcionam testes para os modelos de ligação. Por exemplo, XeF_2 e XeF_4 têm estruturas inteiramente de acordo com as suas descrições de RPECV: XeF_2 é linear, com três pares isolados em Xe, e XeF_4 é planar, com dois pares isolados (Figura 8.40).

TABELA 8.17 Exemplo de íons e compostos de gases nobres

Estado de oxidação formal do gás nobre	Número de pares isolados no átomo central	Compostos e íons		
+2	3	KrF^+	XeF^+	Xe_3OF_3^+
		KrF_2	XeF_2	
+4	2		XeF_3^+	
		XeF_4	XeOF_2	XeO_2
		XeF_5^-		
+6	1	XeF_5^+	XeOF_4	XeO_3
		XeF_6	XeO_2F_2	
		X_3F_7^-	XeO_2F^+	
		XeF_8^{2-}	XeO_3F^-	
+8	0		XeOF_5^-	
			XeO_3F_2	XeO_4
				XeO_6^{4-}

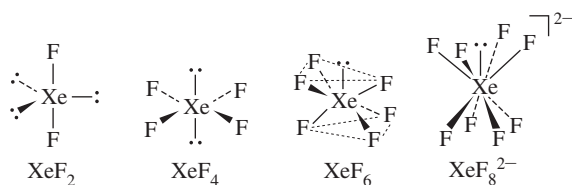


FIGURA 8.40 Estruturas dos fluoretos de xenônio.

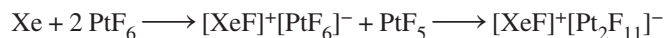
^{XXIV} Para uma discussão sobre o desenvolvimento da química dos compostos de xenônio, ver P. Laszlo, G. J. Schrobilgen, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1988**, 27, 479.

A aplicação de RPECV para analisar as estruturas de XeF_6 e XeF_8^{2-} é mais desafiadora. Cada estrutura de Lewis tem um par isolado no xenônio central. O modelo RPECV preveria que este par isolado ocupasse uma posição definitiva no xenônio. No entanto, o par isolado central de XeF_6 ou XeF_8^{2-} parece não ocupar nenhuma localização definitiva.^{XXV} Uma explicação desses fenômenos é baseada no grande número de átomos de flúor anexados a Xe, repulsões entre elétrons nas ligações xenônio-flúor são extensas, e talvez muito fortes para permitir que um par isolado ocupe uma posição bem definida. Isto é contrário à previsão do modelo RPECV que a repulsão par isolado-par ligante é mais importante do que a repulsão par ligante-par ligante para influenciar a geometria molecular. No entanto, o par isolado central desempenha um papel relevante. Em XeF_6 , a estrutura não é octaédrica, mas é um pouco distorcida. Evidências espectroscópicas de XeF_6 em fase gasosa indicam que sua estrutura de menor energia tem simetria C_{3v} . A molécula é fluxional; sofre rearranjo rápido de uma estrutura C_{3v} para outra – o par isolado parece mover-se no centro de uma face para outra.⁹⁸ Estudos teóricos apoiam a existência de uma barreira muito baixa entre as estruturas C_{3v} e O_h .⁹⁹ XeF_6 sólido existe em pelo menos seis modificações diferentes, com diferentes formas favorecidas por diferentes temperaturas.¹⁰⁰ A modificação presente em temperatura ambiente representa uma unidade trimérica de três XeF_6 interagindo com um quarto XeF_6 . A estrutura contém íons XeF_5^+ quadrado-piramidais em pontes com íons de flúor (Figura 8.41).

A estrutura de XeF_8^{2-} é um pouco distorcida; é antiprismática quadrada aproximada (simetria D_{4d}), mas com uma face ligeiramente maior do que a face oposta, resultando em simetria aproximada de C_{4v} (Figura 8.40).¹⁰¹ Embora esta distorção possa ser uma consequência da forma como esses íons são empacotados no cristal, um par isolado exercendo alguma influência sobre o tamanho da face maior pode causar a distorção.^{XXVI}

O mais novo membro da Tabela 8.17 é XeO_2 . Um mistério de longa data era a abundância muito baixa de xenônio nas atmosferas da Terra e de Marte, em comparação com os gases nobres mais leves, em contraste com a maior abundância de xenônio nos meteoritos condriticos. A busca pelo “xenônio faltante” levou a proporem que o xenônio poderia ter sido incorporado nas olivinas (silicatos contendo magnésio, ferro e, às vezes, outros metais) e no quartzo (SiO_2) sob altas pressões e temperaturas no manto da Terra.¹⁰² O tratamento das olivinas com altas pressões de xenônio resulta na captação de xenônio, levando à existência hipotética de XeO_2 , formado pela proposta substituição do silício por xenônio em SiO_2 . Embora XeO_4 e XeO_3 tenham sido preparados em 1964, a estrutura de XeO_2 só foi relatada em 2011. Em contraste com os outros óxidos, XeO_2 foi encontrado por espectroscopia de Raman, com uma estrutura estendida com unidades de XeO_4 quadrado planares e pontes de oxigênio, como mostrado na Figura 8.42.¹⁰³ A reinterpretação dos dados espectroscópicos primordiais é compatível com a possibilidade de que XeO_2 poliméricos e outras formas de xenônio possam ocorrer em minerais silicatados enterrados profundamente e seria responsável pelo xenônio “faltante”, compatível com a proposta de que a depleção de xenônio da atmosfera da Terra pode ocorrer por inserção de xenônio em altas temperaturas e pressões. A situação em Marte aguarda a exploração futura, possivelmente por você ou outro leitor deste texto.

Íons positivos do xenônio são conhecidos. A reação original de Bartlett de Xe com PtF_6 era provavelmente:



XeF^+ não ocorre independentemente, mas liga-se covalentemente a outras espécies em seus sais. Por exemplo, este cátion coordena-se com um átomo de nitrogênio de $\text{F}_3\text{S}\equiv\text{N}$ em $[\text{F}_3\text{SNXeF}][\text{AsF}_6]$ (Figura 8.43(a)), um exemplo raro de uma ligação Xe–N;¹⁰⁴ a um átomo de flúor de $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ em $[\text{XeF}][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$ ¹⁰⁵ (Figura 8.43(b)); e a um átomo de oxigênio do nitrato em FXeONO_2 (Figura 8.43(c)).¹⁰⁶ O fascinante flúor óxido de xenônio(II) em forma de Z em $[\text{Xe}_3\text{OF}_3][\text{SbF}_6]$ (Figura 8.43(d)) foi obtido pela reação de $[\text{H}_3\text{O}][\text{SbF}_6]$ e XeF_2 em HF.¹⁰⁷ A

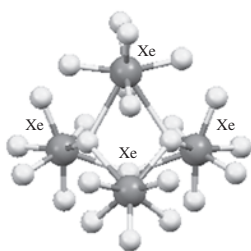


FIGURA 8.41 Modificação do hexafluoreto de xenônio mais estável em temperatura ambiente. (Estrutura molecular gerada a partir de dados CIF.) (CSD 416317 obtido a partir da Deposição da Estrutura Cristalina em Fachinformationszentrum Karlsruhe. Disponível em: www.fiz-karlsruhe.de/crystal_structure_dep.html)

^{XXV} Um par isolado que parece não ter nenhum impacto sobre a estrutura molecular é classificado como *estereoquimicamente inativo*.

^{XXVI} O efeito de pares isolados pode ser difícil de prever. Para obter exemplos de pares isolados estereoquimicamente ativos e inativos em íons de fórmula AX_6^{-n} , consulte K. O. Christie, W. Wilson, *Inorg. Chem.*, **1989**, 28, 3275 e as referências neste.

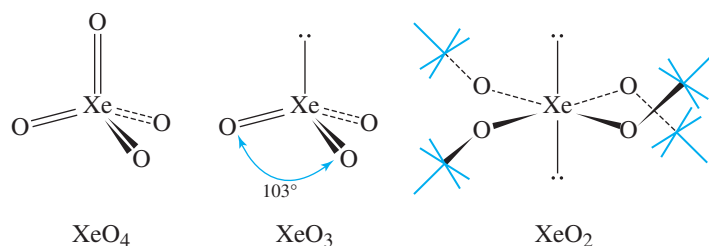


FIGURA 8.42 Óxidos de xenônio.

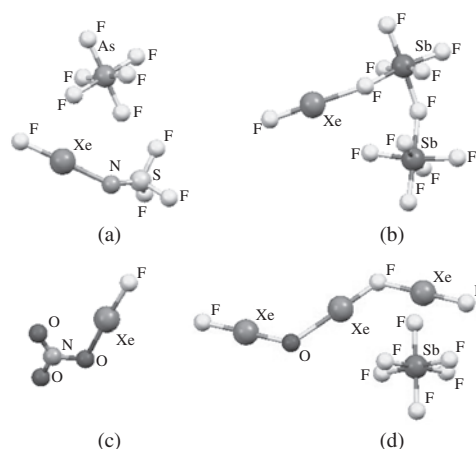


FIGURA 8.43 (a) $[F_3SNXeF][AsF_6]$. (b) $[XeF][Sb_2F_{11}]$. (c) $FXeONO_2$. (d) $[Xe_3OF_3][SbF_6]$. (Estruturas moleculares geradas com dados CIF.)

compressão de XeF_2 a 200 GPa resulta na dissociação em um sólido iônico com fórmula $[XeF][F]$.¹⁰⁸

O xenônio age como um ligante para Au^{2+} . $AuXe_4^{2+}$ quadrado planar (**Figura 8.44(a)**) foi sintetizado como um sal $[Sb_2F_{11}]^-$ no superácido HF/SbF_5 , em que Xe desloca HF dos complexos $[Au(HF)_n]^{2+}$. O cátion linear $[AuXe_2]^{2+}$ foi isolado em *trans*- $AuXe_2(SbF_6)_2$, onde o $[SbF_6]^-$ coordena-se a Au^{2+} pelos átomos de flúor (**Figura 8.44(b)**).¹⁰⁹ Compostos de xenônio notáveis incluem sais do íon perfluorofenilxenônio $[C_6F_5Xe]^+$ (**Figura 8.44(c)**).¹¹⁰ Usar esses íons na síntese é de interesse atual.¹¹¹ O $HXeCCH$ linear foi formado pela inserção de xenônio em uma ligação $C-H$ de acetileno em temperaturas extremamente baixas (aproximadamente 40 K),¹¹² e uma estratégia semelhante foi usada para preparar os cianetos de xenônio halogenados (por exemplo, $ClXeCN$).¹¹³ Muitos compostos foram sintetizados que apresentam XeF_2 como um ligante, ligado por meio de um átomo de flúor a um metal. Exemplos incluem complexos de metais dos grupos 1 e 2 e metais de transição.¹¹⁴ A estrutura de um deles, $[Mg(XeF_2)_4](AsF_6)_2$, é mostrada na **Figura 8.44(d)**.¹¹⁵ O $[Mg(XeF_2)(XeF_4)(AsF_6)]_2$ dimérico (**Figura 8.44(e)**) caracteriza tanto XeF_2 quanto XeF_4 como ligantes.¹¹⁵ A estrutura cristalina de $[H_3O][AsF_6] \cdot 2 XeF_2$ contém moléculas de XeF_2 interagindo com o íon hidrônio.

O criptônio forma várias espécies com flúor, incluindo os íons KrF^+ (por exemplo, em $[KrF][AsF_6]$, **Figura 8.45(a)**) e $Kr_2F_3^+$ (por exemplo, em $[Kr_2F_3][SbF_6]$ KrF_2 , **Figura 8.45(b)**, a estrutura cristalina do sal contém também KrF_2 linear).¹¹⁶ KrF_2 puro já foi caracterizado estruturalmente.¹¹⁶ Um raro exemplo de KrF_2 servindo como um ligante foi observado em $[BrOF_2][AsF_6] \cdot 2 KrF_2$ (**Figura 8.45(c)**).¹¹⁷ Exemplos de ligação a outros elementos além do flúor incluem $[F-Kr-N\equiv CH]^+AsF_6^-$,¹¹⁸ $Kr(OTeF_5)_2$ ¹¹⁹ e $HKrCCH$.¹²⁰

Progressos significativos foram feitos no desenvolvimento de hidretos de gás nobre, com 23 espécies neutras relatadas até 2009.¹²¹ Tipicamente preparados por fotólise UV dos precursores nas matrizes de gás nobre congelado, os hidretos são conhecidos para os elementos argônio ($HArF$, mencionado anteriormente), criptônio e xenônio e incluem tanto um di-hidreto ($HXeH$) quanto compostos com ligações entre gases nobres e F, Cl, Br, I, C, N, O e S.

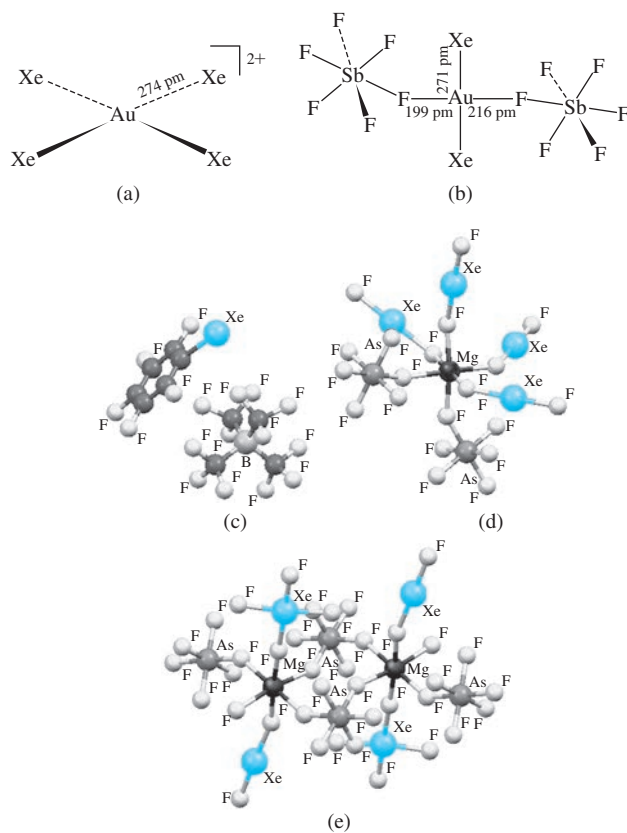


FIGURA 8.44 (a) AuXe_4^{2+} . (b) $\text{trans-AuXe}_2(\text{SbF}_6)_2$. (c) $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{B}(\text{CF}_3)_4]$. (d) $[\text{Mg}(\text{XeF}_2)_4](\text{AsF}_6)_2$. (e) $[\text{Mg}(\text{XeF}_2)_2](\text{XeF}_4)(\text{AsF}_6)_2$. (Estruturas moleculares geradas com dados CIF.)

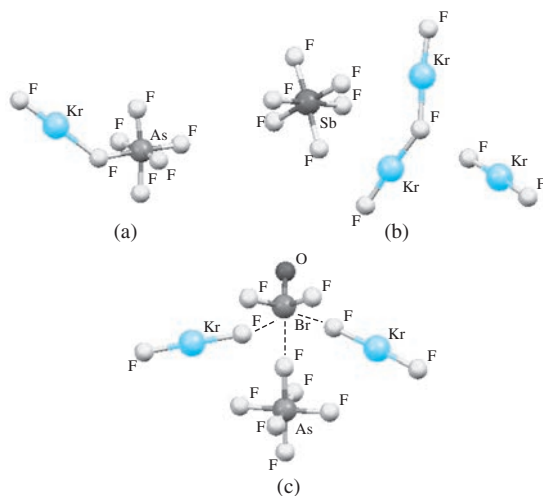
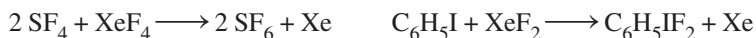


FIGURA 8.45 (a) $[\text{KrF}][\text{AsF}_6]$. (b) $[\text{Kr}_2\text{F}_3][\text{SbF}_6] \cdot \text{KrF}_2$. (c) $[\text{BrOF}_2][\text{AsF}_6] \cdot 2 \text{KrF}_2$. (Estruturas moleculares geradas com dados CIF.)

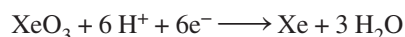
A radioatividade do radônio torna seu estudo difícil; RnF_2 e alguns outros compostos foram observados através de estudos com marcadores.

Existe interesse em usar compostos de gás nobre como reagentes em síntese orgânica e inorgânica, porque o subproduto de tais reações é muitas vezes o próprio gás nobre. Os fluoretos de xenônio, XeF_2 , XeF_4 e XeF_6 têm sido utilizados como agentes fluoretantes. Por exemplo,



XeF_4 pode fluorar seletivamente posições aromáticas nos arenos, tais como o tolueno.

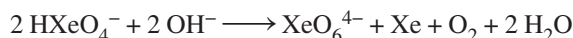
Os óxidos XeO_3 e XeO_4 são explosivos. XeO_3 é um poderoso agente oxidante em solução aquosa. O potencial de eletrodo da semirreação



é 2,10 V. Em solução básica, XeO_3 forma HXeO_4^- :



O íon HXeO_4^- posteriormente desproporciona-se para formar o íon perxenato, XeO_6^{4-} :



O íon perxenato é um agente oxidante ainda mais potente do que XeO_3 e é capaz de oxidar Mn^{2+} para permanganato, MnO_4^- , em solução ácida.

Referências

1. G. J. Leigh, ed., *Nomenclature of Inorganic Chemistry, Recommendations 1990*, International Union of Pure and Applied Chemistry, Blackwell Scientific Publications, Oxford UK, pp. 41–43.
2. L. C. Allen, J. E. Huheey, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1980**, *42*, 1523; T. L. Meek, *J. Chem. Educ.*, **1995**, *72*, 17.
3. W. M. Latimer, *Oxidation Potentials*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1952.
4. D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, *Acc. Chem. Res.*, **2009**, *42*, 1890.
5. V. L. Pecoraro, A. J. Stemmler, B. R. Gibney, J. J. Bodwin, H. Wang, J. W. Kampf, A. Barwinski, *Progr. Inorg. Chem.*, **1997**, *45*, 83.
6. J. L. Dye, *Acc. Chem. Res.*, **2009**, *42*, 1564. J. L. Dye, *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 3816.
7. M. Y. Redko, M. Vlassa, J. E. Jackson, A. W. Misiolek, R. H. Huang, J. L. Dye, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 5928.
8. M. Y. Redko, J. E. Jackson, R. H. Huang, J. L. Dye, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 12416.
9. S. Harder, *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, 3852.
10. W. N. Lipscomb, *Boron Hydrides*, W. A. Benjamin, New York, 1963.
11. M. F. Hawthorne, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1993**, *32*, 950.
12. Veja S. B. Kahl, J. Li, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 3878 e demais referências.
13. H. V. R. Dias, P. P. Power, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1987**, *26*, 1270; *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 144.
14. K. M. Waggoner, H. Hope, P. P. Power, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1988**, *27*, 1699.
15. J. J. Engelberts, R. W. A. Havenith, J. H. van Lenthe, L. W. Jenneskens, P. W. Fowler, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 5266.
16. Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, C. S. Wannere, Y. Xie, R. B. King, H. F. Schaefer, III, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 12412.
17. R. Dagani, *Chem. Eng. News*, **1997**, *75*(16), 9. R. Dagani, *Chem. Eng. News*, **1998**, *76*(16), 31.
18. J. Su, X.-W. Li, R. C. Crittendon, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 5471.
19. P. Pykkö, S. Riedel, M. Patzschke, *Chem. Eur. J.*, **2005**, *11*, 3511.
20. Y. Wang, G. H. Robinson, *Dalton Trans.*, **2012**, *41*, 337. Y. Wang, G. H. Robinson, *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 12326. R. C. Fischer, P. P. Power, *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, 3877. Y. Wang, G. H. Robinson, *Chem. Commun.*, **2009**, 5201.
21. R. J. A. van den Oetelaar, C. F. J. Flipse, *Surf. Sci.*, **1997**, *384*, L828.
22. A. K. Geim, et al., *Science*, **2004**, *306*, 666.
23. S. Park, R. S. Ruoff, *Nature Nanotech.*, **2009**, *4*, 217.
24. Z. H. Ni, H. M. Wang, J. Kasim, H. M. Fan, T. Yu, Y. H. Wu, Y. P. Feng, Z. X. Shen, *Nano Lett.*, **2007**, *7*, 2758.
25. P. Vogt, P. De Padova, C. Quaresima, J. Avila, E. Frantzeskakis, M. C. Asensio, A. Resta, B. Ealet, G. Le Lay, *Phys. Rev. Lett.*, **2012**, *108*, 155501.
26. W. A. de Heer, *Science*, **2006**, *312*, 1191.
27. Y.-W. Son, M. L. Cohen, S. G. Louie, *Phys. Rev. Lett.*, **2006**, *97*, 216803.
28. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, *Carbon*, **1995**, *33*, 883.
29. V. Derycke, R. Martel, J. Appenzeller, P. Avouris, *Nano Lett.*, **2001**, *1*, 453.
30. L. Ge, J. H. Jefferson, B. Montanari, N. M. Harrison, D. G. Pettifor, G. A. D. Briggs, *ACS Nano*, **2009**, *3*, 1069 e demais referências.
31. A. Kongkanand, P. V. Kamat, *ACS Nano*, **2007**, *1*, 13.
32. A. A. Bhirde, V. Patel, J. Gavard, G. Zhang, A. A. Sousa, A. Masedunskas, R. D. Leapman, R. Weigert, J. S. Gutkind, J. F. Rusling, *ACS Nano*, **2009**, *3*, 307.
33. D. V. Kosynkin, A. L. Higginbotham, A. Sinitskii, J. R. Lomeda, A. Dimiev, B. K. Price, J. M. Tour, *Nature*, **2009**, *458*, 872.
34. D. Tasis, N. Tgmarchis, A. Bianco, M. Prato, *Chem. Rev.*, **2006**, *106*, 1105.
35. D. Malko, C. Neiss, F. Viñes, A. Görling, *Phys. Rev. Lett.*, **2012**, *108*, 086804.
36. G. Li, Y. Li, H. Liu, Y. Guo, Y. Li, D. Zhu, *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 3256.
37. K. Srinivasu, S. K. Ghosh, *J. Phys. Chem. C*, **2012**, *116*, 5951.
38. H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature (London)*, **1985**, *318*, 162.
39. L. Becker, J. L. Bada, R. E. Winans, J. E. Hunt, T. E. Bunch, B. M. French, *Science*, **1994**, *265*, 642; D. Heymann, L. P. F. Chibante, R. R. Brooks, W. S. Wolbach, R. E. Smalley, *Science*, **1994**, *265*, 645.
40. J. R. Bowser, *Adv. Inorg. Chem.*, **1994**, *36*, 61–62 e demais referências.
41. R. Taylor, J. P. Hare, A. K. Abdul-Sada, H. W. Kroto, *Chem. Commun.*, **1990**, 1423.
42. T. L. Makarova, B. Sundqvist, R. Höhne, P. Esquinazi, Y. Kopelovich, P. Scharff, V. A. Davydov, L. S. Kashevarova, A. V. Rakhmanina, *Nature (London)*, **2001**, *413*, 716; *Chem. Eng. News*, **2001**, *79*, 10. M. Núñez-Regueiro, L. Marques, J.-L. Hodeau, O. Béthoux, M. Perroux, *Phys. Rev. Lett.*, **1995**, *74*, 278.
43. F. Giacalone, N. Martín, *Chem. Rev.*, **2006**, *106*, 5136. H. Brumm, E. Peters, M. Jansen, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2001**, *40*, 2069.
44. N. Sano, H. Wang, M. Chhowalla, I. Alexandrou, G. A. J. Amaratunga, *Nature (London)*, **2001**, *414*, 506.
45. Y. Li, Y. Huang, S. Du, R. Liu, *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, *335*, 524.
46. A. A. Shvartsburg, R. R. Hudgins, R. Gutierrez, G. Jungnickel, T. Frauenheim, K. A. Jackson, M. F. Jarrold, *J. Phys. Chem. A*, **1999**, *103*, 5275.
47. C. Thilgen, F. Diederich, *Chem. Rev.*, **2006**, *106*, 5049.

48. T. Akasaka, S. Nagase, Eds., *Endofullerenes: A New Family of Carbon Clusters*, Kluwer Academic, Netherlands, 2002.
49. K. Kurotobi, Y. Murata, *Science*, **2011**, 333, 613.
50. H. Prinzbach, A. Weller, P. Landenberger, F. Wahl, J. Wörth, L. T. Scott, M. Gelmont, D. Olevano, B. Issendorff, *Nature (London)*, **2000**, 407, 60.
51. X. Lu, Z. Chen, *Chem. Rev.*, **2005**, 105, 3643.
52. J. M. Ashcroft, D. A. Tsybolski, K. B. Hartman, T. Y. Zakharian, J. W. Marks, R. B. Weisman, M. G. Rosenblum, L. J. Wilson, *Chem. Commun.*, **2006**, 3004.
53. R. Singh, J. W. Lillard, Jr., *Exp. Mol. Pathology*, **2009**, 86, 215.
54. S. Margadonna, D. Pontiroli, M. Belli, T. Shiroka, M. Riccò, M. Brunelli, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 15032.
55. M. Riccò, D. Pontiroli, M. Mazzani, F. Gianferrari, M. Pagliari, A. Goffredi, M. Brunelli, G. Zandomenighi, B. H. Meier, T. Shiroka, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 2064.
56. F. Cheng, Y. Murata, K. Komatsu, *Org. Lett.*, **2002**, 4, 2541.
57. W.-W. Yang, Z.-J. Li, X. Gao, *J. Org. Chem.*, **2011**, 76, 6067.
58. G. A. Olah, G. Rasul, *Acc. Chem. Res.*, **1997**, 30, 245.
59. A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5th ed., Clarendon Press, Oxford, 1984, pp. 1009–1043.
60. X. Wang, L. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 6581.
61. A. Pfitzer, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2006**, 45, 699. A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5th ed., Clarendon Press, Oxford, 1984, pp. 838–840 e demais referências.
62. M. Sheer, G. Balázs, A. Seitz, *Chem. Rev.*, **2010**, 110, 4236.
63. B. M. Cossairt, N. A. Piro, C. C. Cummins, *Chem. Rev.*, **2010**, 110, 4164. M. Caporali, L. Gonsalvi, A. Possin, M. Peruzzini, *Chem. Rev.*, **2010**, 110, 4178.
64. B. M. Cossairt, M.-C. Diawara, C. C. Cummins, *Science*, **2009**, 323, 602. B. M. Cossairt, C. C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 15501.
65. D. Fischer, M. Jansen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, 1755. G. V. Vajenine, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 5146.
66. A. Schulz, A. Villinger, *Chem. Eur. J.*, **2012**, 18, 2902.
67. G. Auffermann, Y. Prots, R. Knip, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2001**, 40, 547.
68. S. B. Schneider, R. Frankovsky, W. Schnick, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2012**, 51, 1873.
69. K. O. Christe, W. W. Wilson, J. A. Sheehy, J. A. Boatz, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1999**, 38, 2004; para mais informações sobre espécies contaminadas por nitrogênio, veja T. M. Klapötke, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1999**, 38, 2536.
70. I. Kober, W. Zheng, J. E. Knox, M. J. Heeg, H. B. Schlegel, C. H. Winter, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 8700. T. Schroer, R. Haiges, S. Schneider, K. O. Christe, *Chem. Commun.*, **2005**, 1607.
71. R. N. Butler, J. M. Hanniffy, J. C. Stephens, L. A. Burke, *J. Org. Chem.*, **2008**, 73, 1354.
72. E. Urnezis, W. W. Brennessel, C. J. Cramer, J. E. Ellis, P. v. R. Schleyer, *Science*, **2002**, 295, 832.
73. F. Kraus, T. Hanauer, N. Korber, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 1117.
74. W. Massa, R. Kujanek, G. Baum, K. Dehnicke, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1984**, 23, 149.
75. M. M. Rodriguez, E. Bill, W. W. Brennessel, P. L. Holland, *Science*, **2011**, 334, 780.
76. K. O. Christe, D. A. Dixon, D. J. Grant, R. Haiges, F. S. Tham, A. Vij, V. Vij, T.-H. Wang, W. W. Wilson, *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 6823.
77. W. B. Tolman, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2010**, 49, 1018.
78. M. Wörle, P. Latal, R. Kissner, R. Nesper, W. H. Koppenol, *Chem. Res. Toxicol.*, **1999**, 12, 305.
79. O. V. Gerasimov, S. V. Lyman, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 4317; *Chem. Res. Toxicol.*, **1998**, 11, 709.
80. E. A. Ogryzlo, *J. Chem. Educ.*, **1965**, 42, 647.
81. L. F. Lundegaard, G. Weck, M. I. McMahon, S. Desgreniers, P. Loubeyre, *Nature*, **2006**, 443, 201.
82. R. Steudel, M. W. Wong, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 1768.
83. B. Meyer, *Chem. Rev.*, **1976**, 76, 367.
84. W. N. Tuller, ed., *The Sulphur Data Book*, McGraw-Hill, New York, 1954.
85. K. Grubel, P. L. Holland, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2012**, 51, 3308. C. Tard, C. J. Pickett, *Chem. Rev.*, **2009**, 109, 2245.
86. M. E. Weeks, “The Halogen Family,” in *Discovery of the Elements*, 7th ed, revised by H. M. Leicester, Journal of Chemical Education, Easton, PA, 1968, pp. 701–749.
87. J. Berkowitz, A. C. Wahl, *Adv. Fluorine Chem.*, **1973**, 7, 147. Veja também R. Ponc, D. L. Cooper, *J. Phys. Chem. A*, **2007**, 111, 11294 e demais referências.
88. D. Mootz, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1981**, 20, 791.
89. A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, *Chem. Rev.*, **2010**, 110, 6595.
90. M. Gorlov, H. Pettersson, A. Hagfeldt, L. Kloo, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 3566.
91. H. Cavendish, *Philos. Trans.*, **1785**, 75, 372.
92. Lord Rayleigh, W. Ramsay, *Philos. Trans. A*, **1895**, 186, 187.
93. N. Bartlett, D. H. Lohmann, *Proc. Chem. Soc.*, **1962**, 115.
94. N. Bartlett, *Proc. Chem. Soc.*, **1962**, 218.
95. W. Grochala, *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, 36, 1632.
96. J. F. Lehmann, H. P. A. Mercier, G. J. Schrobilgen, *Coord. Chem. Rev.*, **2002**, 233, 1.
97. L. Khriachtchev, M. Pettersson, N. Runeberg, J. Lundell, M. Räsänen, *Nature (London)*, **2000**, 406, 874.
98. K. Seppelt, D. Lentz, *Progr. Inorg. Chem.*, **1982**, 29, 172–180; E. A. V. Ebsworth, D. W. H. Rankin, and S. Craddock, *Structural Methods in Inorganic Chemistry*, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1987, pp. 397–398.
99. D. A. Dixon, W. A. de Jong, K. A. Peterson, K. O. Christe, G. J. Schrobilgen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 8627.
100. S. Hoyer, T. Emmeler, K. Seppelt, *J. Fluor. Chem.*, **2006**, 127, 1415. CSD 416317 obtido de Crystal Structure Deposition at Fachinformationszentrum Karlsruhe, www.fiz-karlsruhe.de/crystal_structure_dep.html
101. S. W. Peterson, J. H. Holloway, B. A. Coyle, J. M. Williams, *Science*, **1971**, 173, 1238.
102. C. Sanloup, B. C. Schmidt, G. Gudfinnsson, A. Dewaele, M. Mezouar, *Geochem. Cosmochim. Acta*, **2011**, 75, 6271 e demais referências.
103. D. S. Brock, G. J. Schrobilgen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 6265.
104. G. L. Smith, H. P. A. Mercier, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 1369.
105. H. St. A. Elliott, J. F. Lehmann, H. P. A. Mercier, H. D. B. Jenkins, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 8504.
106. M. D. Moran, D. S. Brock, H. P. A. Mercier, G. J. Schrobilgen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 13823.
107. M. Gerken, M. D. Moran, H. P. A. Mercier, B. E. Pointner, G. J. Schrobilgen, B. Hoge, K. O. Christe, J. A. Boatz, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 13474.
108. D. Kurzydowski, P. Zaleski-Ejgierd, W. Grochala, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 3832.
109. S. Seidel, K. Seppelt, *Science*, **2000**, 290, 117; T. Drews, S. Seidel, K. Seppelt, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2002**, 41, 454.
110. K. Koppe, V. Bilir, H.-J. Frohn, H. P. A. Mercier, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 9425.
111. H.-J. Frohn, V. V. Bardin, *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 2616.
112. L. Khriachtchev, H. Tanskanen, J. Lundell, M. Pettersson, H. Kiljunen, M. Räsänen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 4696.
113. T. Arppe, L. Khriachtchev, A. Lignell, A. V. Domanskaya, M. Räsänen, *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 4398.
114. G. Tavcar, B. Žemva, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 1432. M. Tramšek, B. Žemva, *J. Fluor. Chem.*, **2006**, 127, 1275. G. Tavčar, M. Tramšek, T. Bunič, P. Benkič, B. Žemva, *J. Fluor. Chem.*, **2004**, 125, 1579.

115. M. Tramšek, P. Benkič, B. Žemva, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 699.
116. J. F. Lehmann, D. A. Dixon, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 3002.
117. D. S. Brock, J. J. Casalis de Pury, H. P. A. Mercier, G. J. Schrobilgen, B. Silvi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 3533.
118. P. J. MacDougall, G. J. Schrobilgen, R. F. W. Bader, *Inorg. Chem.*, **1989**, 28, 763.
119. J. C. P. Saunders, G. J. Schrobilgen, *Chem. Commun.*, **1989**, 1576.
120. L. Khriachtchev, H. Tanskanen, A. Cohen, R. B. Gerber, J. Lundell, M. Pettersson, H. Kiljunen, M. Räsänen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 6876.
121. L. Khriachtchev, M. Räsänen, R. B. Gerber, *Acc. Chem. Res.*, **2009**, 42, 183.

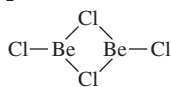
Referências gerais

Descrições mais detalhadas da química dos elementos do grupo representativo podem ser encontradas em N. N. Greenwood e A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 2nd ed., Butterworth-Heinemann, London, 1997 e em F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, and M. Bochman, *Advanced Inorganic Chemistry*, 6th ed., Wiley InterScience, New York, 1999. Uma referência útil sobre as propriedades dos elementos químicos, incluindo muitas propriedades físicas, encontra-se em J. Emsley, *The Elements*, 3rd ed., Oxford University Press, 1998. Para informações estruturais abrangentes sobre compostos inorgânicos, consulte A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5th ed., Clarendon Press, Oxford, 1984. Três referências úteis sobre a química dos não metais são de R. B. King, *Inorganic Chemistry of Main Group Element*, VCH Publishers, New York, 1995; P. Powell e P. Timms, *The Chemistry of the Nonmetals*, Chapman and Hall, London, 1974; e R.

Steudel, *Chemistry of the Non-Metals*, Walter de Gruyter, Berlin, 1976. Edição em inglês pela F. C. Nachod e J. J. Zuckerman. A referência mais completa sobre a química dos compostos do grupo representativo da década de 1970 é o conjunto de cinco volumes de J. C. Bailar, Jr., H. C. Emeléus, R. Nyholm e A. F. Trotman-Dickinson, editores, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1973. Duas referências recentes sobre o fulereno e a química relacionada são A. Hirsch e M. Brettreich, *Fullerenes*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2005, and F. Langa and J.-F. Nierengarten, editors, *Fullerenes, Principles, and Applications*, RSC Publishing, Cambridge, UK, 2007. Para comentários interessantes e informativos, e inúmeras fotografias de todos os elementos que se deixam ser fotografados, consulte T. Gray, *The Elements*, Black Dog & Leventhal, New York, 2009.

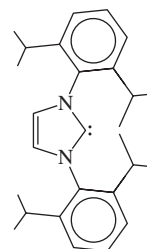
Problemas

- 8.1 Os íons H_2^+ e H_3^+ foram observados nas descargas de gás.
- Foi relatado que H_2^+ tem uma distância de ligação de 106 pm e uma entalpia de dissociação de ligação de 255 kJ mol⁻¹. Valores comparáveis para a molécula neutra são 74,2 pm e 436 kJ mol⁻¹. Esses valores para H_2^+ estão de acordo com a imagem do orbital molecular deste íon? Explique sua resposta.
 - Assumindo que H_3^+ seja triangular (a geometria provável), descreva os orbitais moleculares desse íon e determine a ordem de ligação H—H esperada.
- 8.2 As espécies He_2^+ e HeH^+ foram observadas espectroscopicamente. Prepare um diagrama de orbitais moleculares para esses dois íons. O que você poderia prever sobre a ordem de ligação de cada um?
- 8.3 As espécies químicas IF_4^- e XeF_4 são conhecidas. O íon isoeletrônico CsF_4^+ é plausível? Se ele pudesse ser produzido, preveja e esboce sua forma mais provável. Comente se tal íon pode ou não ser possível.
- 8.4 A constante de equilíbrio para a formação do criptando $[Sr\{\text{criptando}(2.2.1)\}]^{2+}$ é maior do que as constantes de equilíbrio para os criptandos análogos de cálcio e bário. Sugira uma explicação para esse fato. (Ver E. Kauffmann, J.-M. Lehn, J.-P. Sauvage, *Helv. Chim. Acta*, **1976**, 59, 1099.)
- 8.5 BeF_2 em fase gasosa é monomérico e linear. Prepare uma descrição dos orbitais moleculares das ligações em BeF_2 .
- 8.6 Na fase gasosa, $BeCl_2$ forma um dímero com a seguinte estrutura:



Descreva a ligação das pontes de cloro neste dímero em termos de orbitais moleculares.

- 8.7 BF pode ser obtido pela reação de BF_3 com boro a 1850 °C e baixa pressão; BF é altamente reativo, mas pode ser conservado à temperatura do nitrogênio líquido (77 K). Prepare um diagrama de orbitais moleculares para BF . Quais as diferenças entre os orbitais moleculares de BF e os de CO , com o qual BF é isoeletrônico?
- 8.8 Os carbenos N-heterocíclicos, tais como o exemplo mostrado aqui, tornaram-se cada vez mais importantes na química do grupo representativo e de metais de transição. Por exemplo, o primeiro relato de uma molécula neutra estável, tendo uma ligação dupla boro-boro usou esse carbeno N-heterocíclico para ligar os boros um ao outro em um produto da reação de $RBBr_3$ com o potente agente redutor KC_8 (grafite de potássio) em solvente éter dietílico. (Ver Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, C. S. Wannere, Y. Xie, R. B. King, H. F. Schaefer, III, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 12412.)
- Qual era a estrutura desta primeira molécula com uma ligação B=B? Que evidência foi citada para uma ligação dupla?
 - Se $RSiCl_4$ era usado no lugar de $RBBr_3$, um composto de silício igualmente notável era formado. Qual era este composto, e que paralelos foram anotados com a reação na Parte a? (Ver Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, R. B. King, H. F. Schaefer III, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *Science*, **2008**, 321, 1069.)



R, um carbeno N-heterocíclico

8.9 $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$ é isoestrutural com o diborano, B_2H_6 . Com base nos orbitais envolvidos, descreva a ligação $\text{Al}-\text{C}-\text{Al}$ para as pontes de grupos metila em $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$.

8.10 Referindo-se à descrição da ligação no diborano na Figura 8.12:

- Mostre que a representação $\Gamma(p_z)$ sofre redução para $A_g + B_{1u}$.
- Mostre que a representação $\Gamma(p_x)$ sofre redução para $B_{2g} + B_{3u}$.
- Mostre que a representação $\Gamma(1s)$ sofre redução para $A_g + B_{3u}$.
- Usando a tabela de caracteres D_{2h} , verifique se os esboços para os orbitais do grupo correspondem a suas respectivas designações de simetria (A_g , B_{2g} , B_{1u} , B_{3u}).

8.11 O composto $\text{C}(\text{PPh}_3)_2$ é dobrado sobre o carbono; foi relatado que o ângulo $\text{P}-\text{C}-\text{P}$ em uma forma deste composto é $130,1^\circ$. Justifique a não linearidade no carbono.

8.12 As distâncias $\text{C}-\text{C}$ nos carbonetos da fórmula MC_2 situam-se na faixa de 119 a 124 pm se M for um metal do Grupo 2 (IIA) ou outro metal, normalmente formando um íon $2+$, mas na faixa aproximada de 128 a 130 pm para metais do Grupo 3 (III b), incluindo os lantanídeos. Por que a distância de $\text{C}-\text{C}$ é maior para os carbonetos de metais do Grupo 3?

8.13 A meia-vida do C^{14} é 5730 anos. Foi observado que uma amostra colhida para a datação por carbono radioativo continha 56% de seu C^{14} original. Qual era a idade da amostra? (O decaimento radioativo de C^{14} segue a cinética de primeira ordem.)

8.14 Prepare um modelo de *buckminsterfullereno*, C_{60} . Referindo-se à tabela de caracteres, verifique se esta molécula tem simetria I_h .

8.15 Determine os grupos de pontos das seguintes moléculas:

- A célula unitária do diamante
- C_{20}
- C_{70}
- As nanofitas mostradas na Figura 8.18.

8.16 O que é *grafano*? Como foi sintetizado e quais podem ser alguns de seus usos potenciais? (Ver D. C. Elias, et al., *Science*, **2009**, 323, 610.)

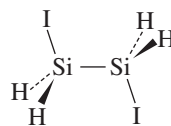
8.17 Prepare uma folha mostrando uma estrutura de grafeno estendido, aproximadamente 12 por 15 anéis de carbono fundidos ou mais. Use esta folha para mostrar como a estrutura do grafeno pode ser enrolada para formar (a) um nanotubo em zigue-zague, (b) um nanotubo em poltrona e (c) um nanotubo quiral. É possível que haja mais de uma estrutura quiral? (Ver M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus e R. Saito, *Carbon*, **1995**, 33, 883.)

8.18 Em que medida o uso de nanotubos de carbono para a administração do agente anticâncer cisplatina mostra-se promissor para matar células cancerosas? (Ver J. F. Rusling, J. S. Gutkind, A. A. Bhirde, et al., *ACS Nano*, **2009**, 3, 307.) O leitor é encorajado a consultar a literatura recente para encontrar referências mais atualizadas nesta área de pesquisas constantes.

8.19 O que explica a relação entre a cor dos nanotubos de carbono em forma de poltrona e seu diâmetro? Ver E. H. Háo, J. G. Duque, B. Y. Lu, P. Nikolaev, S. Arepalli, R. H. Hauge, S. K. Doorn, J. Kono, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 4461.

8.20 Explique a estabilidade crescente do estado de oxidação $2+$ para os elementos do Grupo 14 (IVA) com o aumento do número atômico.

8.21 1,2-diiododissilano tem sido observado nas conformações *gauche* e *anti*. (Ver K. Hassler, W. Koell, K. Schenzel, *J. Mol. Struct.*, **1995**, 348, 353.) Para a conformação *anti*, mostrada aqui,



- Qual é o grupo de pontos?
- Preveja o número de vibrações de estiramento ativo no infravermelho silício-hidrogênio.

8.22 A reação $\text{P}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{P}_2(\text{g})$ tem $\Delta H = 217 \text{ kJ mol}^{-1}$. Se a energia de ligação de uma ligação única fósforo-fósforo é 200 kJ mol^{-1} , calcule a energia de ligação da ligação $\text{P} \equiv \text{P}$. Compare o valor que você obtém com a energia de ligação em N_2 (946 kJ mol^{-1}) e sugira uma explicação para a diferença de energias de ligação em P_2 e N_2 .

8.23 O íon azida, N_3^- , é linear com distâncias de ligação $\text{N}-\text{N}$ iguais.

- Descreva os orbitais moleculares pi da azida.
- Descreva, em termos de HOMO-LUMO, a reação entre azida e H^+ para formar o ácido hidrazoico, HN_3 .
- As distâncias de ligação $\text{N}-\text{N}$ em HN_3 são apresentadas na Figura 8.30. Explique por que a distância $\text{N}-\text{N}$ terminal é menor do que a distância $\text{N}-\text{N}$ central nesta molécula.

8.24 Em solução aquosa, a hidrazina é uma base mais fraca do que a amônia. Por quê? (valores de pK_b a 25°C : NH_3 , 4,74; N_2H_4 , 6,07)

8.25 Os ângulos para os hidretos de elementos do Grupo 15 (VA) são os seguintes: NH_3 , $107,8^\circ$; PH_3 , $93,6^\circ$; AsH_3 , $91,8^\circ$; e SbH_3 , $91,3^\circ$. Analise essa tendência.

8.26 Medições em fase gasosa mostram que a molécula de ácido nítrico é planar. Discuta a planaridade desta molécula.

8.27 Com exceção de NO_4^{3-} , todas as moléculas e íons da Tabela 8.10 são planas. Atribua seus grupos de pontos.

8.28 A isomerização não catalisada para N_2F_2 *cis* e *trans* foi analisada através de técnicas computacionais (K. O. Christe, D. A. Dixon, D. J. Grant, R. Haiges, F. S. Tham, A. Vij, V. Vij, T.-H. Wang, W. W. Wilson, *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 6823).

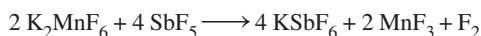
- Qual isômero tem estado fundamental eletrônico menor a 298 K (e quanto) com base na avaliação computacional?
- Descreva os mecanismos propostos de isomerização. Qual tem a menor barreira de ativação (e de quanto)?
- Usando SbF_5 como o ácido de Lewis, desenhe uma estrutura de Lewis das espécies que supostamente diminuem a barreira de isomerização para *trans*- N_2F_2 . Qual o mecanismo que presumidamente é operante neste caso? Descreva as alterações geométricas esperadas no aduto *trans*- $\text{N}_2\text{F}_2/\text{SbF}_5$, e diga como elas facilitam a isomerização.

8.29 Use os diagramas de Latimer para fósforo que se encontram no Apêndice B-7 para construir diagramas de Frost para as condições ácidas e básicas. Cite as semirreações de redução equilibradas para todos os pares adjacentes nestes diagramas de Latimer.

8.30 Que tipo de interação une as unidades de O_2 na estrutura O_8 ? Como essa interação estabiliza a molécula maior? (Dica: considere os orbitais moleculares de O_2 . Ver R. Steudel, M. W. Wong, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2007**, 46, 1768.)

8.31 A distância enxofre-enxofre em S_2 , o principal componente do vapor de enxofre acima de $\sim 720^\circ\text{C}$, é 189 pm, significativamente menor do que a distância enxofre-enxofre de 206 pm em S_8 . Sugira uma explicação para a distância mais curta em S_2 . (Ver C. L. Liao, C. Y. Ng, *J. Chem. Phys.*, **1986**, 84, 778.)

8.32 Por causa de sua alta reatividade com a maioria dos reagentes químicos, F_2 é normalmente sintetizado eletroquimicamente. No entanto, a síntese química de F_2 foi registrada através da reação



Essa reação pode ser vista como uma reação ácido-base de Lewis. Explique sua resposta. (Ver K. O. Christie, *Inorg. Chem.*, **1986**, 25, 3722.)

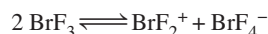
8.33 a. O cloro forma uma variedade de óxidos, entre eles Cl_2O e Cl_2O_7 . Cl_2O tem um oxigênio central; Cl_2O_7 também tem um átomo de oxigênio central, ligando dois grupos de ClO_3 . Desses dois compostos, qual você preveria que tem o menor ângulo $\text{Cl}-\text{O}-\text{Cl}$? Explique resumidamente.

b. O íon dicromato, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, tem a mesma estrutura que Cl_2O_7 , com oxigênio agora em ponte com dois grupos CrO_3 . Qual dessas duas espécies de pontes de oxigênio você espera que tenha o menor ângulo átomo externo-O-átomo externo? Explique resumidamente.

8.34 O íon tri-iodeto I_3^- é linear, mas I_3^+ é curvo. Explique essa afirmação.

8.35 Embora B_2H_6 tenha simetria D_{2h} , I_2Cl_6 é planar. Analise a diferença nas estruturas destas duas moléculas.

8.36 BrF_3 sofre autodissociação de acordo com o equilíbrio



Fluoretos iônicos, tais como KF se comportam como bases em BrF_3 , enquanto alguns fluoretos covalentes como SbF_5 se comportam como ácidos. Com base no conceito do sistema solvente, escreva equações químicas balanceadas para estas reações ácido-base de fluoretos com BrF_3 .

8.37 Os cátions diatômicos Br_2^+ e I_2^+ são ambos conhecidos.

a. Com base no modelo de orbital molecular, que ordem você preveria para as ligações destes íons? Você preveria que estes cátions teriam ligações mais longas ou mais curtas do que as moléculas diatômicas neutras correspondentes?

b. Br_2^+ é vermelho, e I_2^+ é azul brilhante. Que transição eletrônica é mais provavelmente responsável pela absorção nestes íons? Qual íon tem HOMO e LUMO espaçados mais estreitamente?

c. I_2 é violeta, e I_2^+ é azul. Com base nos orbitais de fronteira (identifique-os), explique a diferença em suas cores.

8.38 I_2^+ existe em equilíbrio com seu dímero I_4^{2+} em solução. I_2^+ é paramagnético e o dímero é diamagnético. Estruturas cristalinas de compostos contendo I_4^{2+} mostraram que este íon é planar e retangular, com duas distâncias $\text{I}-\text{I}$ curtas (258 pm) e duas distâncias mais longas (326 pm).

a. Usando orbitais moleculares, proponha uma explicação para a interação entre duas unidades I_2^+ para formar I_4^{2+} .

b. Que forma é favorecida em alta temperatura, I_2^+ ou I_4^{2+} ? Por quê?

8.39 Quantos isômeros possíveis existem do íon $\text{IO}_2\text{F}_3^{2-}$? Faça seu esboço, e indique o grupo de pontos para cada um. O íon obser-

vado tem trechos de iodo-oxigênio IR-ativo em 802 e 834 cm^{-1} . O que isso indica sobre a estrutura mais provável? (Consulte J. P. Mack, J. A. Boatz, M. Gerken, *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 3243.)

8.40 O que é um **super-halogênio**? Ele contém um halogênio? Ao pesquisar a literatura, encontre a primeira referência a este termo em inglês (*superhalogen*) e a explicação para o termo. Também forneça exemplos de aplicações químicas modernas de super-halogênios.

8.41 A reação original de Bartlett de xenônio com PtF_6 aparentemente resultou em outros produtos que não o esperado $\text{Xe}^+\text{PtF}_6^-$. No entanto, quando xenônio e PtF_6 reagem na presença de um grande excesso de hexafluoreto de enxofre, aparentemente $\text{Xe}^+\text{PtF}_6^-$ é formado. Sugira qual seria o papel de SF_6 nesta reação. (Ver: K. Seppelt, D. Lentz, *Progr. Inorg. Chem.*, **1982**, 29, 170.)

8.42 Com base em RPECV, prever as estruturas de XeOF_2 , XeOF_4 , XeO_2F_2 e XeO_3F_2 . Atribua o grupo de pontos de cada um.

8.43 A ligação σ na molécula linear XeF_2 pode ser descrita como uma ligação de três centros e quatro elétrons. Se o eixo z for atribuído como o eixo internuclear, use os orbitais p_z em cada um dos átomos para preparar uma descrição dos orbitais moleculares da ligação σ em XeF_2 .

8.44 O grupo OTeF_5 pode estabilizar compostos de xenônio em estados de oxidação formais IV e VI. Com base em RPECV, prever as estruturas de $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_4$ e $\text{O}=\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_4$.

8.45 Escrever uma equação balanceada para a oxidação do Mn^{2+} para MnO_4^- pelo íon perxenate em solução ácida. Considere que Xe neutro é formado.

8.46. O íon XeF_5^- é um exemplo raro de geometria planar pentagonal. Com base na simetria deste íon, preveja o número de bandas de alongamento Xe-F IV-ativas.

8.47 XeOF_4 tem uma das estruturas mais interessantes entre os compostos de gases nobres. Com base em sua simetria,

a. Obtenha uma representação baseada em *todos* os movimentos dos átomos em XeOF_4 .

b. Reduza esta representação para suas representações irreduzíveis componentes.

c. Classifique essas representações, indicando quais são para o movimento translacional, rotacional e vibracional.

8.48 O íon XeF_2^{2-} não foi relatado. Você esperaria que esse íon fosse curvado ou linear? Sugira por que ele continua sendo ilusório.

8.49 A fotólise de uma mistura sólida de H_2O , N_2O e Xe a 9 K, seguida de recozimento, gerou um produto identificado como HXeOXeH (L. Khriachtchev, K. Isokoski, A. Cohen, M. Räsänen, R. B. Gerber, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 6114). As evidências comprobatórias incluíam dados de infravermelho, com uma banda em 1379,7 cm^{-1} , atribuída ao alongamento $\text{Xe}-\text{H}$. Quando o experimento foi repetido usando água deuterada contendo D_2O e H_2O , bandas em 1432,7 cm^{-1} , 1034,7 cm^{-1} e 1003,3 cm^{-1} , foram observadas, com a banda em 1379,7 cm^{-1} . Analise os dados infravermelhos do experimento realizado utilizando água deuterada.

8.50 Use o diagrama de Latimer para o xenônio em solução básica fornecido no Apêndice B.7 para:

a. Construir semirreações balanceadas para os pares redox $\text{HXeO}_6^{3-}/\text{HXeO}_4^-$ e $\text{HXeO}_4^-/\text{Xe}$.

b. Usar essas semirreações para mostrar que o desproporcionamento de HXeO_4^- em solução básica é espontâneo, calculando E° e ΔG° para a reação.

8.51 Embora a depleção do ozônio atmosférico seja um fenômeno amplamente conhecido, a estimativa de que até 90% do xenônio originalmente na atmosfera da Terra agora está ausente é desconhecida. A síntese e estudo de XeO_2 (D. S. Brock, G. J. Schrobilgen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 6265) apoia a hipótese de que a reação de SiO_2 do núcleo da Terra com Xe pode ser responsável pelo esgotamento deste gás nobre.

- Descreva como é realizada a síntese de XeO_2 , incluindo os reagentes, condições, sensibilidade à temperatura e riscos associados com a síntese.
- Explique por que XeO_2 monomérico provavelmente seria solúvel em água.
- Estudos com espectroscopia de Raman foram vitais para caracterizar XeO_2 . Que observação experimental sugeriu que XeO_2 contenha apenas ligações Xe—O? Que observação experimental sugeriu que XeO_2 não continha átomos de hidrogênio?

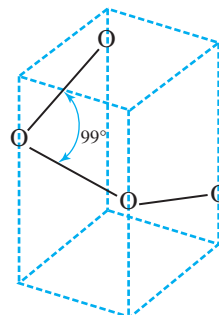
8.52 NSF_3 líquido reage com $[\text{XeF}][\text{AsF}_6]$ para formar $[\text{F}_3\text{SNXeF}][\text{AsF}_6]$, **1**. Sob aquecimento suave no estado sólido, o composto **1** reorganiza-se para formar $[\text{F}_4\text{SNXe}][\text{AsF}_6]$, **2**. A reação do composto **2** com HF produz $[\text{F}_4\text{SNH}_2][\text{AsF}_6]$, **3**, $[\text{F}_5\text{SN}(\text{H})\text{Xe}][\text{AsF}_6]$, **4**, e XeF_2 . (Ver G. L. Smith, H. P. A. Mercier, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 1369; *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 4173; e *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 4173.)

- Qual é a ordem de ligação em $[\text{XeF}]^+?$
- Dos compostos **1** a **4**, qual tem a maior distância S—N? E a menor?
- Qual dos compostos **1** a **4** é mais provável de ter ligação linear em torno do átomo de nitrogênio?
- Pela abordagem RPECV, espera-se que a ligação em torno de Xe seja linear ou torcida no composto **1**?
- Nos compostos **2** e **3**, os grupos NXe e NH_2 provavelmente ocupam sítios axiais ou equatoriais no enxofre?
- Nos compostos **2** e **3**, que ligações são mais susceptíveis de serem mais longas, a ligação S—F_{axial} ou a S—F_{equatorial}?

8.53 Determine os grupos de pontos:

- O_8 (Figura 8.34)
- S_8 (Figura 8.35)
- Um nanotubo quiral
- A seção de grafino β , mostrada na Figura 8.23
- Xe_3OF_3^+

f. A forma proposta de cadeia espiral de oxigênio, O_4 de pressão muito alta (L. Zhu, Z. Wang, Y. Wang, G. Zou, H. Mao, Y. Ma, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **2012**, 109, 751).



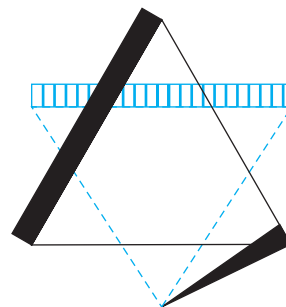
Os problemas a seguir requerem o uso de software de modelagem molecular.

8.54 Foi proposto que sais contendo o cátion $[\text{FBeNg}]^+$, onde Ng = He, Ne ou Ar, podem ser estáveis. Utilize *software* de modelagem molecular para calcular e exibir os orbitais moleculares de $[\text{FBeNe}]^+$. Quais orbitais moleculares seriam os principais envolvidos na ligação neste íon? (Ver M. Aschi, F. Grandinetti, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2000**, 39, 1690.)

8.55 O cátion dioxênio Xe_2^+ foi caracterizado estruturalmente. Usando o *software* de modelagem molecular, calcule e observe as energias e as formas dos orbitais moleculares deste íon. Classifique cada um dos sete orbitais ocupados de maior energia como σ , π ou δ e como ligantes ou antiligantes. Foi relatado que a ligação nesse composto é a ligação grupo representativo-grupo representativo mais longa observada até o momento. Analise essa ligação muito longa. (Ver T. Drews, K. Seppelt, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1997**, 36, 273.)

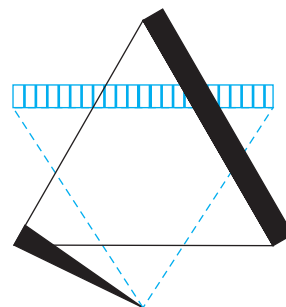
8.56 Para investigar em mais detalhes a ligação na estrutura O_8 , construa uma unidade de O_8 e calcule e mostre seus orbitais moleculares. Quais orbitais estão envolvidos na manutenção das unidades de O_2 juntas? Em cada um destes orbitais, identifique os orbitais atômicos que estão envolvidos primariamente. (Veja a Figura 8.34; mais detalhes estruturais podem ser encontrados em L. F. Lundegaard, G. Weck, M. I. McMahon, S. I. Desgreniers, P. Loubeyre, *Science*, **2006**, 443, 201 e R. Steudel, M. W. Wong, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2007**, 46, 1768.)

Química de coordenação I: estruturas e isômeros



Os **compostos de coordenação** são formados por um átomo metálico ou íon e um ou mais ligantes (átomos, íons ou moléculas) que doam elétrons para o metal. Esta definição inclui compostos com ligações metal-carbono, ou **compostos organometálicos**, descritos nos Capítulos 13 a 15.

O *composto de coordenação* provém de uma ligação covalente coordenada, que historicamente considerava-se que era formada por doação de um par de elétrons de um átomo para outro. Nos compostos de coordenação, os doadores são geralmente os ligantes, e os aceptores são os metais. Compostos de coordenação são exemplos de adutos ácido-base (Capítulo 6), frequentemente chamados de **complexos** ou, se carregados, **íons complexos**.



9.1 História

Embora o estudo formal dos compostos de coordenação comece realmente com Alfred Werner (1866–1919), os compostos de coordenação têm sido utilizados como pigmentos e corantes desde a antiguidade. Exemplos incluem o azul da Prússia ($\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$), aureolina ($\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, amarelo) e o corante vermelho de alizarina (o sal alumínio cálcio de 1,2-di-hidroxi-9,10-antraquinona). O íon tetraminocobre(II) – na verdade $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ em solução, que tem uma cor azul marcante de cobalto – era conhecida em tempos pré-históricos. As fórmulas desses compostos foram deduzidas no final do século XIX, fornecendo a base para o desenvolvimento de teorias das ligações.

Os químicos inorgânicos tentaram usar as teorias existentes aplicadas a moléculas orgânicas e sais para explicar as ligações em compostos de coordenação, mas estas teorias foram consideradas inadequadas. Por exemplo, no cloreto de hexaminocobalto(III), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, as primeiras teorias de ligação permitiam que apenas três outros átomos fossem anexados ao cobalto por causa de sua “valência” 3. Por analogia com sais, como o FeCl_3 , os cloretos recebiam essa função. Foi necessário desenvolver novas ideias para explicar a ligação envolvendo a amônia. Blomstrand¹ (1826–1894) e Jørgensen² (1837–1914) propuseram que os nitrogênios poderiam formar cadeias (**Tabela 9.1**) com esses átomos tendo uma valência 5. De acordo com esta teoria, íons cloreto, ligados diretamente ao cobalto eram ligados mais fortemente do que o cloreto ligado ao nitrogênio. Werner³ propôs que todas as seis amônias poderiam ligar-se diretamente ao íon cobalto. Werner admitia uma ligação mais fraca dos íons cloreto. Atualmente os consideramos como íons independentes.

A Tabela 9.1 ilustra como a teoria da cadeia e a teoria da coordenação de Werner preveem o número de íons gerados pela dissociação de vários complexos de cobalto. A teoria de Blomstrand permitiu a dissociação dos cloretos ligados à amônia, mas não de cloretos ligados ao cobalto. A teoria de Werner também incluiu dois tipos de cloretos. O primeiro tipo era ligado ao cobalto (acreditava-se que estes cloretos ligados a metal não se dissociavam). Estes, somados ao número de moléculas de amônia, totalizavam seis. Os outros cloretos eram considerados menos firmemente ligados, permitindo sua dissociação.

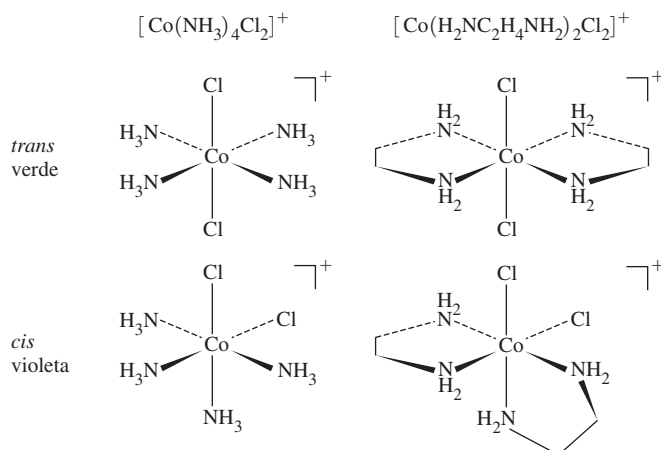
TABELA 9.1 Comparação da teoria da cadeia de Blomstrand e da teoria de coordenação de Werner

Fórmula de Werner (forma moderna)	Número de íons previstos	Fórmula da cadeia de Blomstrand	Número de íons previstos
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	4	$\begin{array}{c} \text{NH}_3-\text{Cl} \\ \diagup \\ \text{Co}-\text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{NH}_3-\text{Cl} \end{array}$	4
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$	3	$\begin{array}{c} \text{NH}_3-\text{Cl} \\ \diagup \\ \text{Co}-\text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{Cl} \end{array}$	3
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$	2	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagup \\ \text{Co}-\text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{Cl} \end{array}$	2
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$	0	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagup \\ \text{Co}-\text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{Cl} \end{array}$	2

Os cloretos em *itálico* se dissociam em solução, de acordo com as duas teorias.

Exceto para o último composto, o número previsto de íons pela correspondente dissociação. Mesmo com os últimos compostos, desafios experimentais deixaram alguma ambiguidade. O debate entre Jørgensen e Werner continuou por anos. Este caso ilustra boas características da controvérsia científica. Werner foi forçado a desenvolver ainda mais sua teoria e a sintetizar novos compostos para testar suas ideias, porque Jørgensen defendeu com veemência sua teoria da cadeia. Werner propôs uma estrutura octaédrica para compostos tais como aqueles na Tabela 9.1. Ele preparou e caracterizou muitos isômeros, incluindo tanto formas verdes quanto violetas $[\text{Co}(\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2]^+$. Ele afirmava que esses compostos tinham os cloretos na disposição *trans* (um na frente do outro) e *cis* (adjacentes uns aos outros) respectivamente, em uma geometria octaédrica em geral, como na **Figura 9.1**. Jørgensen mostrou estruturas isoméricas alternativas, mas aceitou o modelo do Werner em 1907, quando Werner sintetizou os isômeros verdes *trans* e os violetas *cis* de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$. A teoria da cadeia não podia justificar as duas estruturas *diferentes* com a mesma fórmula para este íon complexo.

As sínteses de Werner de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ e a descoberta de compostos de coordenação oticamente ativos, livres de carbono, não convenceu todos os químicos, mesmo quando a teoria da cadeia não podia ser aplicada. Alguns químicos argumentaram que Werner estava enganado sobre seus compostos oticamente ativos serem livres de carbono. Eles especularam que a qui-

**FIGURA 9.1** Isômeros *cis* e *trans*.

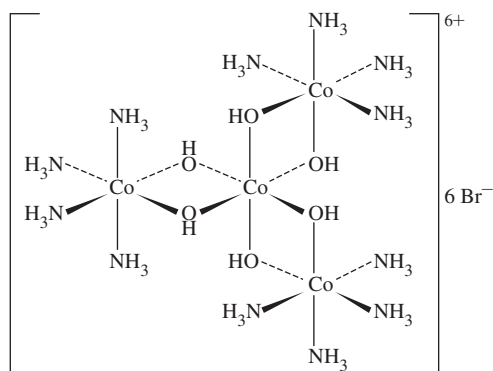


FIGURA 9.2 Composto opticamente ativo, sem carbono, de Werner $[\text{Co}\{\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2\}_3]\text{Br}_6$.

ralidade dos isômeros de Werner poderia ser devida a átomos de carbono não detectados. Werner validou sua hipótese resolvendo uma mistura racêmica de Jørgensen $[\text{Co}\{\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2\}_3]\text{Br}_6$ (Figura 9.2) em suas duas formas opticamente ativas, usando *d*- e *l*- α -bromocânfora- π -sulfonato como agentes de resolução. Com a prova definitiva da atividade ótica sem carbono, a teoria de Werner foi aceita. Pauling⁴ estendeu a teoria em termos de orbitais híbridos. Teorias posteriores⁵ adaptaram os argumentos utilizados para estruturas eletrônicas de íons em cristais para os compostos de coordenação.

Para desenvolver suas teorias, Werner estudou compostos que são relativamente lentos para reagir em solução. Ele sintetizou compostos de Co(III), Rh(III), Cr(III), Pt(II) e Pt(IV), que são cineticamente inertes.^I Exames subsequentes de compostos mais reativos confirmaram suas teorias.

A teoria de Werner exigia a chamada ligação primária, na qual a carga positiva do íon metálico é equilibrada por íons negativos, e a ligação secundária, na qual as moléculas ou íons (ligantes) estão ligados diretamente ao íon metálico. A unidade ligada secundariamente é chamada de **íon complexo** ou de **esfera de coordenação**; fórmulas modernas são escritas com essa parte entre colchetes. As palavras *primária* e *secundária* não tinham mais o mesmo significado. Nos exemplos da Tabela 9.1, a esfera de coordenação atua como uma unidade; os íons fora dos colchetes balanceiam a carga e se dissociam em solução. Dependendo do metal e dos ligantes, o metal pode ter de um até pelo menos dezesseis átomos ligados a ele, com quatro e seis sendo o número mais comum.^{II} O Capítulo 9 concentra-se na esfera de coordenação. Os íons fora da esfera de coordenação, algumas vezes chamados **contraíons**, frequentemente podem ser trocados por outros, sem alterar a ligação ou os ligantes dentro da esfera de coordenação do íon complexo.

Werner desenvolveu suas teorias usando compostos com quatro ou seis ligantes. As formas dos compostos de coordenação foram estabelecidas pela síntese de isômeros. Por exemplo, Werner foi capaz de sintetizar apenas dois isômeros de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$. As estruturas possíveis com seis ligantes são hexagonal, hexagonal piramidal, prismática trigonal, antiprismática trigonal e octaédrica. Uma vez que existem dois isômeros possíveis para a forma octaédrica e três para cada uma das outras (Figura 9.3), Werner afirmou que a estrutura era octaédrica. Tal argumento não é irrefutável, porque isômeros adicionais podem ser difíceis de sintetizar ou isolar. No entanto, experiências posteriores confirmaram a forma octaédrica, com isômeros *cis* e *trans* como mostrado.

A síntese e a separação de isômeros óticos de Werner (Figura 9.2) provou ser a forma octaédrica conclusivamente; nenhuma das outras geometrias hexacoordenadas poderia ter atividade ótica semelhante.

^I Os compostos de coordenação cineticamente inertes serão discutidos no Capítulo 12.

^{II} N. N. Greenwood e A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 2nd ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, UK, 1997, p. 912. Os maiores números dependem de como é contado o número de doadores em compostos organometálicos. Alguns atribuíam números de coordenação menores por causa da natureza especial dos ligantes orgânicos.

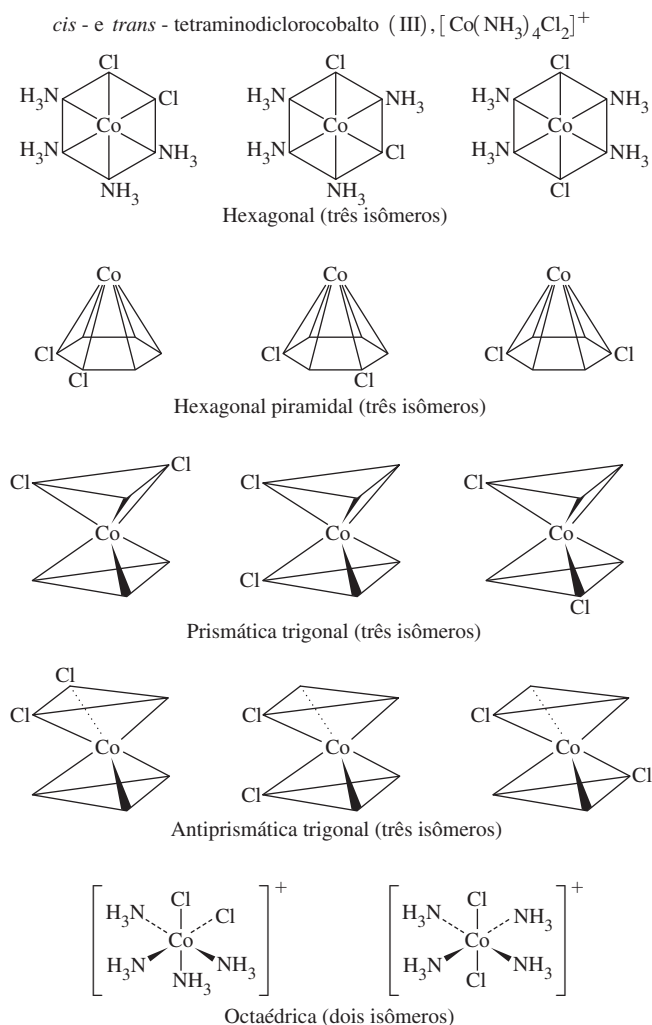


FIGURA 9.3 Possíveis isômeros de hexacoordenados para $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ considerados por Werner. Somente a estrutura octaédrica permite apenas dois isômeros.

Outros experimentos foram compatíveis com compostos de Pt(II) quadrados-planares, com os quatro ligantes nos cantos de um quadrado. Werner encontrou apenas dois isômeros para $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$. Esses isômeros teoricamente podiam ter formas diferentes (tetraédricas e quadradas planares são apenas dois exemplos) (Figura 9.4), mas Werner considerou que elas tivessem o mesmo formato. Como apenas uma estrutura tetraédrica é possível para $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, Werner argumentou que os dois isômeros tinham formas quadradas-planares com geometrias *cis* e *trans*. Sua teoria estava correta, embora as suas evidências não pudessem ser conclusivas.

As evidências de Werner para estas estruturas exigiam uma teoria para explicar estas ligações metal-ligante e como mais de quatro átomos poderiam ligar-se a um único centro de metal.

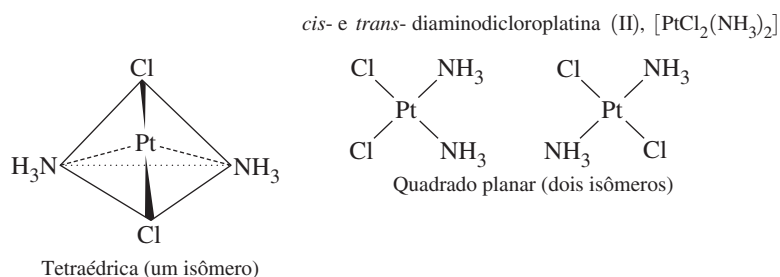


FIGURA 9.4 Possíveis estruturas para $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ consideradas por Werner.

Compostos de metais de transição com seis ligantes não podem se encaixar à teoria de Lewis com oito elétrons em torno de cada átomo, e mesmo expandindo o nível para 10 ou 12 elétrons não funciona em casos como o do $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, com um total de 18 elétrons para acomodar. A **regra dos 18 elétrons** simplesmente explica a ligação em muitos compostos de coordenação. O número total de elétrons de valência em torno do átomo central é contado, sendo 18 o resultado comum. (Esta abordagem é aplicada a compostos organometálicos no Capítulo 13).

Pauling⁶ usou a sua abordagem de **ligação de valência** para explicar as diferenças no comportamento magnético entre compostos de coordenação por uso de orbitais $3d$ ou $4d$ do íon de metal. Griffith e Orgel⁷ desenvolveram a **teoria do campo ligante**, derivada da **teoria do campo cristalino** de Bethe⁸ e Van Vleck⁹ sobre o comportamento dos íons metálicos em cristais e do tratamento do orbital molecular de Van Vleck.¹⁰ O Capítulo 10 discutirá essas teorias.

Este capítulo descreve as diferentes formas dos compostos de coordenação. Pode ser difícil prever com certeza as formas com apenas o conhecimento das fórmulas complexas. Fatores estéricos e eletrônicos sutis frequentemente governam estas estruturas. As diferenças de energia entre as estruturas observadas e não observadas de complexos, muitas vezes são pequenas. É útil correlacionar as estruturas com os fatores que determinam as suas formas. Este capítulo também descreve as possibilidades isoméricas para os compostos de coordenação e os métodos experimentais utilizados para estudá-los. As estruturas dos complexos organometálicos (Capítulos 13 a 15) também são difíceis de prever.

9.2 Nomenclatura

A nomenclatura da química de coordenação tem mudado ao longo do tempo. A literatura mais antiga apresenta vários estilos de nomenclatura. Regras contemporâneas usadas para nomear compostos de coordenação são discutidas neste capítulo. Fontes mais completas estão disponíveis para quem deseja explorar as abordagens clássicas da nomenclatura, necessárias para examinar a literatura mais antiga e os esquemas de nomenclatura adicionais não abordados nesta seção introdutória.¹¹

TABELA 9.2 Ligantes monodentados clássicos

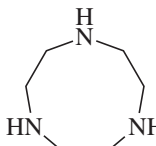
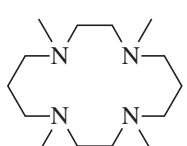
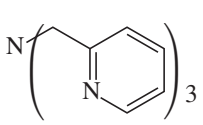
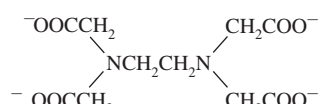
Nome comum	Nome IUPAC	Fórmula
hidrido	hidrido	H^-
fluoro	fluoro	F^-
cloro	cloro	Cl^-
bromo	bromo	Br^-
iodo	iodo	I^-
nitrido	nitrido	N^{3-}
azida	azida	N_3^-
oxo	óxido	O^{2-}
ciano	ciano	CN^-
tiociano	tiocianato- <i>S</i> (ligado a S)	SCN^-
isotiociano	tiocianato- <i>N</i> (ligado a N)	NCS^-
hidroxo	hidroxo	OH^-
aqua	aqua	H_2O
carbonila	carbonila	CO
tiocarbonila	tiocarbonila	CS
nitrosila	nitrosila	NO^+
nitro	nitrito- <i>N</i> (ligado a N)	NO_2^-
nitrito	nitrito- <i>O</i> (ligado a O)	ONO^-
metil isocianida	metilisocianida	CH_3NC
fosfina	fosfano	PR_3

(continua)

TABELA 9.2 Ligantes monodentados clássicos (cont.)

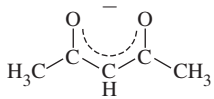
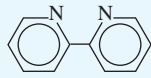
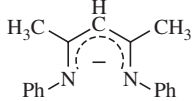
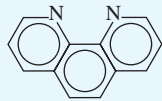
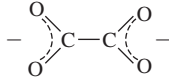
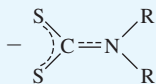
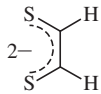
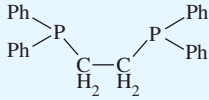
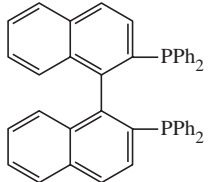
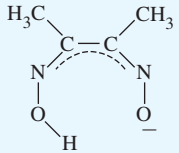
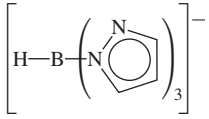
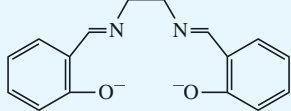
Nome comum	Nome IUPAC	Fórmula
piridina	piridina (abrev. pi)	C_5H_5N
amina	amina	NH_3
metilamina	metilamina	$MeNH_2$
amida	azanida	NH_2^-
imida	azaniida	NH_2^{2-}

TABELA 9.3 Aminas quelantes

Pontos quelantes	Nome comum	Nome IUPAC	Abrev.	Fórmula
bidentado	etilenodiamina	1,2-etanodiamina	en	$NH_2CH_2CH_2NH_2$
tridentado	dietilenotriamina	1,4,7-triaza-heptano	dien	$NH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$
		1,3,7-triazaciclononano	tacn	
tetradentado	trietilenotetra-amina	1,4,7,10-tetrazadecano	trien	$NH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$
	β, β', β'' - triaminatrietilamina	β, β', β'' -tris(2- -aminaetil)amina	tren	$NH_2CH_2CH_2NCH_2CH_2NH_2$ $CH_2CH_2NH_2$
	tetrametilciclâm	1,4,8,11- tetrametil-1,4,8,11- -tetra-azaciclotetradecano	TMC	
	tris(2-piridilmetil) amina	tris(2-piridilmetil) amina	TPA	
pentadentado	tetraetilenopentamina	1,4,7,10,13- penta-azatridecano		$NH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2NHCH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$
hexadentado	etilenodiamina- -tetra-acetato	1,2-etanodiil (dinitrila) tetra-acetato	EDTA	

Ligantes são frequentemente denominados usando-se nomes triviais mais velhos, em vez dos nomes internacionais da Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). As Tabelas 9.2, 9.3 e 9.4 apresentam os ligantes mais comuns. Aqueles com dois ou mais pontos de fixação para átomos metálicos são chamados de **ligantes quelantes**, e seus compostos são chamados **quelatos**, um nome derivado do grego *khele*, que significa garra de caranguejo. Os ligantes como a amônia são **monodentados**, com um ponto de fixação (literalmente, “um dente”). Os ligantes são descritos como **bidentados** se tiverem dois pontos de fixação, como a etilenodiamina ($NH_2CH_2CH_2NH_2$), que pode ligar-se aos metais através dos dois átomos de nitrogênio. Os prefixos tri-, tetra-, penta- e hexa- são usados para três até seis posições de ligação (Tabela 9.3). **Anéis quelatos** podem ter qualquer número de átomos; os mais comuns contêm cinco ou seis átomos, incluindo o metal. Anéis menores têm ângulos e distâncias que levam a formar cadeias; anéis maiores resultam frequentemente em aglomeração, tanto dentro do anel quanto entre ligantes adjacentes. Alguns ligantes formam mais de um anel; etilenodiaminotetracético (EDTA) pode formar cinco anéis por meio de seus grupos carboxilato e dois átomos de nitrogênio amina.

TABELA 9.4 Ligantes polidentados (quelantes)

Nome comum	Nome IUPAC	Abreviatura	Fórmulas e estruturas
acetilacetato	2,4-pentanedionato	acac	$\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3^-$ 
2,2'-bipiridina	2,2'-bipiridil	bipi	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$ 
nacnac	<i>N,N'</i> -difenil-2,4-pentadi-iminato	nacnac	$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_2^-$ 
1,10-fenantrolina, <i>o</i> -fenantrolina	1,10-diaminofenantreno	fen, <i>o</i> -fen	$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$ 
oxalato	oxalato	ox	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 
dialquilditio-carbamato	dialquil-carbamoditioato	dtc	S_2CNR_2^- 
etilenoditiolato	1,2-etenoditiolato	ditioleno	$\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_2^{2-}$ 
1,2- <i>bis</i> (difenilfosfino) etano	1,2-etanodilbis-(difenilfosfano)	dppe	$\text{Ph}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PPh}_2$ 
BINAP	2,2'- <i>bis</i> (difenilfosfino)-1,1'-binaptil	BINAP	$\text{Ph}_2\text{P}(\text{C}_{10}\text{H}_6)_2\text{PPh}_2$ 
dimetilglioimato	butanodieno dioxima	DMG	$\text{HONCC}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)\text{NO}^-$ 
pirazolilborato (escorpionato)	hidrotris-(pirazo-1-il)borato	Tp	$[\text{HB}(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)_3]^-$ 
salen	2,2'-etilenobis-(nitrilometilideno)-difenoóxido	salen	$^-\text{OPh}(\text{CHNCH}_2\text{CH}_2\text{NCH})\text{PhO}^-$ 

Regras de nomenclatura

1. O cátion vem em primeiro lugar, seguido pelo ânion.

Exemplos: cloreto de diaminoprata(I), $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$
hexacianoferrato de potássio(III), $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

2. A esfera de coordenação interna está entre colchetes. Embora o metal seja fornecido primeiramente dentro dos colchetes, os ligantes dentro da esfera de coordenação são escritos antes do metal no nome da fórmula.

Exemplos: sulfato de tetraminocobre(II), $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$
cloreto de hexaminocobalto(III), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$

3. O número de ligantes de cada tipo é indicado por prefixos (na margem). Nos casos mais simples, são utilizados os prefixos na segunda coluna. Se o nome do ligante já inclui estes prefixos ou é complicado, apresenta-se entre parênteses e os prefixos na terceira coluna (terminados em *-is-*) são usados.

Exemplos: diclorobis(etilenediamina)cobalto(III),
 $[\text{Co}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2]^+$
tris(2,2'-bipiridina)ferro(II), $[\text{Fe}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_3]^{2+}$

4. Os ligantes são geralmente escritos em ordem alfabética – de acordo com o nome do ligante, não do prefixo.

Exemplos: tetraminodiclorocobalto(III), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$
(tetramino é colocado em ordem alfabética na letra *a* e dicloro na letra *c*, e não pelos prefixos)
aminobromoclorometilaminoplatina(II), $\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{BrCl}(\text{CH}_3\text{NH}_2)$

5. Ligantes aniônicos recebem um sufixo *o*. Ligantes neutros retêm seu nome usual.

Água coordenada é chamada *aqua* e amônia coordenada é chamada *amino*. Os exemplos encontram-se na Tabela 9.2.

6. Existem dois sistemas para designar o número de carga ou de oxidação:

- a. O *sistema de Stock* coloca o número de oxidação calculado do metal como um numeral romano entre parênteses após o nome do metal. Embora este seja o método mais comumente empregado, sua desvantagem é que o estado de oxidação de um metal dentro de um complexo pode ser ambíguo e difícil de especificar.
- b. O *sistema de Ewing-Bassett* coloca a carga sobre a esfera de coordenação entre parênteses após o nome do metal. Essa convenção oferece uma identificação inequívoca da espécie.

Em ambos os casos, se a carga for negativa, o sufixo *-ato* é adicionado ao nome.

Exemplos: tetraminoplatina(II) ou tetraminoplatina(2+), $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
tetracloroplatinato(II) ou tetracloroplatina(2-), $[\text{PtCl}_4]^{2-}$
hexacloroplatinato(IV) ou hexacloroplatinato(2-), $[\text{PtCl}_6]^{2-}$

7. Os prefixos designam localizações geométricas adjacentes (*cis-*) e opostas (*trans-*) (Figuras 9.1 e 9.5). Outros prefixos serão introduzidos conforme necessário.

Exemplos: *cis-* e *trans-*diaminodicloroplatina(II), $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$
cis- e *trans-*tetra-aminodiclorocobalto(III), $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$

8. Ligantes de pontes entre dois íons metálicos (Figuras 9.2 e 9.6) têm o prefixo μ -.

Exemplos: tris(tetramino- μ -hidroxocobalto)cobalto(6+), $[\text{Co}(\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2)_3]^{6+}$
 μ -amido- μ -hidroxobis(tetraminocobalto)(4+), $[(\text{NH}_3)_4\text{Co}(\text{OH})(\text{NH}_2)\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{4+}$

2	di	bis
3	tri	tris
4	tetra	tetraquis
5	penta	pentaquis
6	hexa	hexaquis
7	hepta	heptaquis
8	octa	octaquis
9	nona	nonaquis
10	deca	decaquis

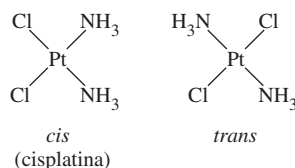


FIGURA 9.5 Isômeros *cis* e *trans* de diaminodicloroplatina(II), $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$. O isômero *cis*, também conhecido como *cisplatina*, é usado no tratamento do câncer.

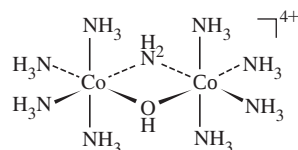


FIGURA 9.6 Pontes de ligantes amida e hidróxido em μ -amido- μ -hidroxobis(tetra-aminocobalto)(4+), $[(\text{NH}_3)_4\text{Co}(\text{OH})(\text{NH}_2)\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{4+}$.

9. Quando o complexo é carregado negativamente, os nomes para estes metais são derivados de fontes de seus símbolos:

ferro (Fe)	ferrato	chumbo (Pb)	plumbato
prata (Ag)	argentato	estanho (Sn)	estanato
		ouro (Au)	aurato

Exemplos: tetracloroferrato(III) ou tetracloroferrato (1–), $[\text{FeCl}_4]^-$
dicianourato(I) ou dicianourato(1–), $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$

EXERCÍCIO 9.1

Cite os nomes desses compostos de coordenação:

- $\text{Cr}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3$
- $\text{Pt}(\text{en})\text{Cl}_2$
- $[\text{Pt}(\text{ox})_2]^{2-}$
- $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Br}]^{2+}$
- $[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)\text{Cl}_4]^{2-}$
- $[\text{Fe}(\text{OH})_4]^-$

EXERCÍCIO 9.2

Dê as estruturas desses compostos de coordenação:

- Tris(acetilacetato)ferro(III)
- Hexabromoplatinato(2–)
- Diaminotetrabromocobaltato(III) de potássio
- Sulfato de tris(etilenodiamino)cobre(II)
- Perclorato de hexacarbonilmanganês(I)
- Tetraclororutenato de amônia(1–)

9.3 Isomerismo

A variedade de números de coordenação entre estes complexos fornece um grande número de **isômeros**. Conforme o número de coordenação aumenta, também aumenta o número de isômeros possíveis. Enfatizaremos os números de coordenação comuns, principalmente de 4 e 6. Não vamos discutir o isomerismo onde os ligantes *em si* são isômeros. Por exemplo, compostos de coordenação dos ligantes 1-aminopropano e 2-aminopropano são isômeros, mas não os incluiremos em nossa discussão.

Isômeros de hidrato ou solventes, isômeros de ionização e isômeros de coordenação têm a mesma fórmula geral, mas possuem ligantes diferentes ligados ao átomo central ou íon. Os termos **isomerismo de ligação** ou **ambidentado** são usados para os casos de ligação através de diferentes átomos do mesmo ligante. **Estereoisômeros** têm os mesmos ligantes, mas diferem em seu arranjo geométrico. A [Figura 9.7](#) fornece um fluxograma que descreve as maneiras mais fundamentais em que estes isômeros são diferenciados uns dos outros.

9.3.1 Estereoisômeros

Os estereoisômeros incluem isômeros *cis* e *trans*, isômeros quirais, compostos com diferentes conformações de anéis quelatos e outros isômeros que diferem apenas na geometria de ligação com o metal. O estudo de estereoisômeros forneceu grande parte das evidências experimentais utilizadas para desenvolver e defender a teoria de coordenação de Werner. A cristalografia de raios X permite esclarecer as estruturas isoméricas desde que cristais adequados possam ser obtidos.

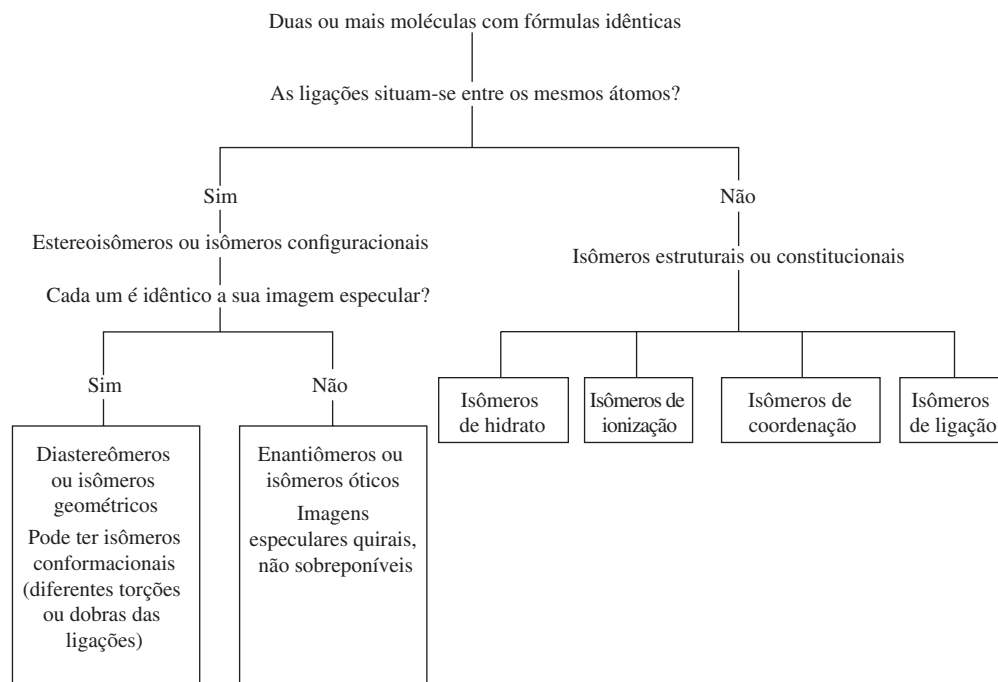


FIGURA 9.7 Fluxograma dos isômeros.

9.3.2 Complexos tetracoordenados

Isômeros *cis* e *trans* de complexos quadrados-planares são comuns. São conhecidos muitos exemplos de platina(II). Os isômeros de $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ são mostrados na Figura 9.5. O isômero *cis* é usado em medicina como o agente antitumoral. Anéis de quelato podem impor uma estrutura *cis* se o ligante quelante for muito pequeno para incluir as posições *trans*. A distância entre as duas posições *trans* é grande demais para a maioria dos ligantes, e quanto maior for o intervalo entre os sítios doadores dentro de um ligante, maior será a possibilidade destes sítios se ligarem a metais diferentes, ao invés de quelarem o mesmo metal.

Isômeros não quirais são possíveis quando a molécula tem um plano especular. Ao determinarmos se uma molécula quadrada-planar tem um plano especular, geralmente ignoramos algumas pequenas alterações do ligante, como a rotação dos grupos substituintes, mudanças conformacionais nos anéis ligantes e curvaturas das ligações. Exemplos de complexos quadrado-planares quirais são os isômeros de platina(II) e paládio(II) na Figura 9.8, onde a geometria do ligante descarta a presença de planos especulares. Se os complexos fossem tetraédricos, apenas

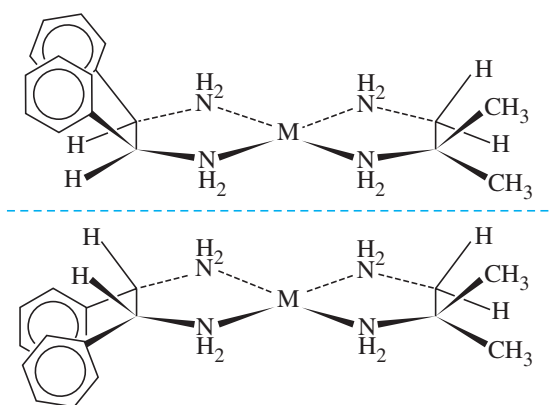


FIGURA 9.8 Isômeros quirais de complexos quadrado-planares. (Meso-estilbenodiamina)/(iso-butilenodiamina) platina(II) e paládio(II).

(Dados de W. H. Mills, T. H. Quibell, *J. Chem. Soc.*, **1935**, 839; A. G. Lidstone, W. H. Mills, *J. Chem. Soc.*, **1939**, 1754.)

uma estrutura seria possível, com um plano especular dividindo os dois ligantes entre os dois grupos fenil e entre os dois grupos metil.

9.3.3 Quiralidade

As moléculas quirais têm imagens especulares não sobreponíveis, uma condição que pode ser expressa em termos de elementos de simetria. Uma molécula é quiral somente se não tiver nenhum eixo de rotação-reflexão (S_n).^{III} Isso significa que as moléculas quirais (Seção 4.4.1) não têm elementos de simetria (exceto identidade, C_1) nem possuem eixos de rotação próprios (C_n). As moléculas tetraédricas com quatro ligantes diferentes, ou com ligantes quelantes assimétricos, são quirais. Todos os isômeros de complexos tetraédricos são quirais. As moléculas octaédricas com ligantes de quelação superiores ou bidentados, ou com estruturas $[Ma_2b_2c_2]$, $[Mabc_2d_2]$, $[Mabcd_3]$, $[Mabcde_2]$ ou $[Mabcdef]$, onde M = metal e a, b, c, d, e, f são ligantes monodentados, podem ser quirais. Nem todos os isômeros destas moléculas com número de coordenação 6 são quirais, mas deve ser considerada a possibilidade.

9.3.4 Complexos hexacoordenados

Complexos $ML_3L'_3$ onde L e L' são ligantes monodentados, têm dois isômeros chamados *fac*-(facial) e *mer*-(meridional). Os isômeros *fac* têm três ligantes idênticos em uma face triangular. Os isômeros *mer* têm três ligantes idênticos em um plano, dividindo a molécula. Isômeros similares são possíveis com ligantes quelantes. Exemplos com ligantes monodentados e tridentados são mostrados na **Figura 9.9**.

Uma nomenclatura especial foi proposta para isômeros relacionados. Por exemplo, compostos de trietilenotetramina têm três formas: α , com todos os três anéis quelatos em planos diferentes; β , com dois dos anéis coplanares e *trans*, com todos os três anéis coplanares (**Figura 9.10**). Isômeros adicionais são possíveis e serão discutidos mais adiante (tanto α quanto β são quirais, e todos os três têm isômeros adicionais que dependem das conformações do anel quelato). Mesmo quando um ligante multidentado exibe o mesmo modo de ligação, a incorporação de outros ligantes pode resultar em isômeros. Por exemplo, na **Figura 9.11**, o ligante β , β' , β'' -triamino-trietilamina (tren) liga-se a quatro sítios adjacentes, mas um ligante assimétrico como o salicilato pode ligar-se de duas maneiras, com o carboxilato sendo *cis* ou *trans* ao nitrogênio terciário.

O número de isômeros possíveis geralmente aumenta com o número de ligantes diferentes. As estratégias foram desenvolvidas para calcular o número máximo de isômeros com base em uma

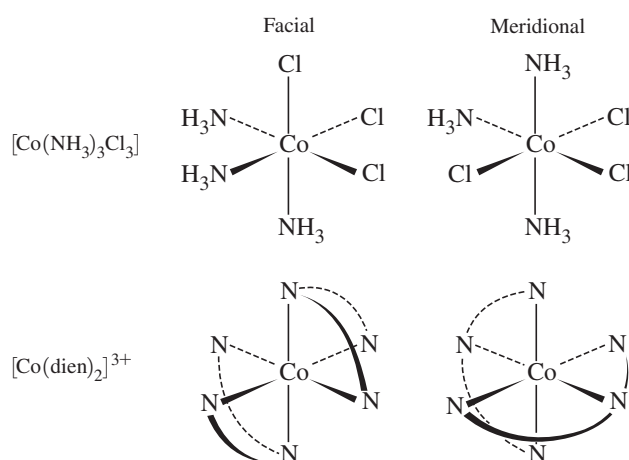


FIGURA 9.9 Isômeros faciais e meridionais de $[Co(NH_3)_3Cl_3]$ e $[Co(dien)_2]^{3+}$.

^{III} Porque $S_1 \equiv \sigma$ e $S_2 \equiv i$, localizando um plano especular ou centro de inversão em uma estrutura, indica que ela não é quiral. Uma estrutura pode ser aquiral em virtude de um eixo S_n , onde $n > 2$, mesmo sem a presença de um plano especular ou centro de inversão como elementos de simetria.

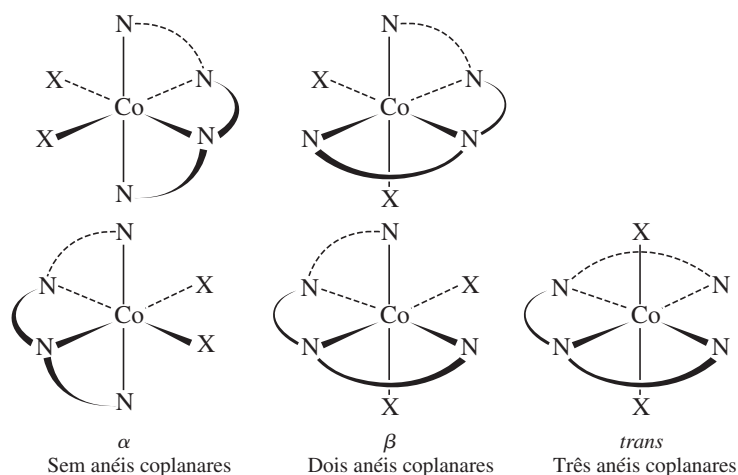
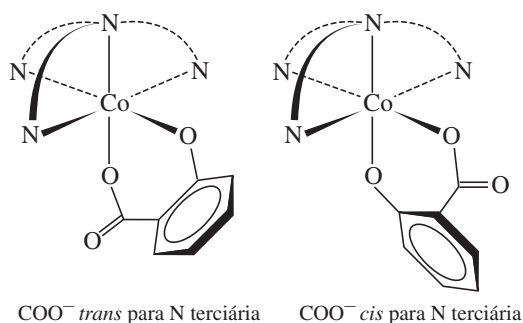


FIGURA 9.10 Isômeros de complexos trietenotetramina (tren).

FIGURA 9.11 Isômeros de $[\text{Co}(\text{tren})(\text{sal})]^+$.

estrutura inicial,¹² mas listas completas de isômeros eram difíceis de se obter até que programas de computador foram usados. Pólya usou a teoria de grupos para calcular o número de isômeros.¹³

Uma abordagem para tabular os isômeros é mostrada na Figura 9.12 e na Tabela 9.5. A notação $\langle ab \rangle$ indica que a e b são *trans* entre si; M é o metal; e a, b, c, d, e e f são ligantes monodentados. As seis posições octaédricas comumente são numeradas como na Figura 9.12, com as posições 1 e 6 em posições axiais e 2 até 5 no sentido anti-horário, iniciando da posição 1.

Se os ligantes em $[\text{Mabcdef}]$ são completamente misturados, há quinze diastereoisômeros diferentes – estruturas que não são imagens espaciais umas das outras – cada um deles possui um enantiômero ou uma imagem espacial não sobreponível. Isto significa que um complexo com seis ligantes diferentes em uma forma octaédrica tem trinta isômeros diferentes! Os isômeros de $[\text{Mabcdef}]$ encontram-se na Tabela 9.5. Cada uma das quinze possibilidades representa um par enantiomérico, para um total de trinta isômeros. Observe que cada conjunto exclusivo de ligantes *trans* neste caso $[\text{Mabcdef}]$ gera três diastereoisômeros, onde cada diastereoisômero é quiral.

A identificação de todos os isômeros de um determinado complexo envolve listar sistematicamente as estruturas possíveis e, em seguida, verificar as duplicatas e a quiralidade. Bailar sugeriu um método sistemático, onde um par *trans*, tal como $\langle ab \rangle$, é mantido constante; o segundo par tem uma constante componente e a outra é sistematicamente alterada; e o terceiro par é tudo o que sobrou. Em seguida, o segundo componente do primeiro par é alterado, e o processo é continuado. Este procedimento gera os resultados da Tabela 9.5. O par de enantiômeros indicado no quadro A1 da Tabela 9.5 é mostrado na Figura 9.12.

A mesma abordagem pode ser usada para ligantes quelantes, com limites sobre a localização do anel quelato. Por exemplo, um anel quelato bidentado normal não pode conectar posições *trans*. Depois de listar todos os isômeros sem essa restrição, aqueles que são estericamente impossíveis podem ser eliminados e os outros verificados para duplicatas e enantiômeros. A Tabela 9.6 lista o número de isômeros e enantiômeros para muitas fórmulas gerais.¹⁴

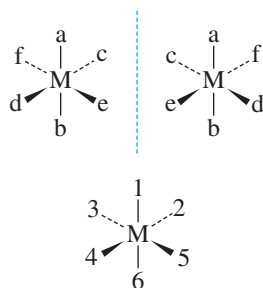
FIGURA 9.12 $[\text{M}\langle ab \rangle\langle cd \rangle\langle ef \rangle]$
Enantiômeros e o sistema de numeração octaédrica.

TABELA 9.5 Isômeros [Mabcdef]^a

	A	B	C
1	ab	ab	ab
	cd	ce	cf
	ef	df	de
2	ac	ac	ac
	bd	be	bf
	ef	df	de
3	ad	ad	ad
	bc	be	bf
	ef	cf	ce
4	ae	ae	ae
	bc	bf	bd
	df	cd	cf
5	af	af	af
	bc	bd	be
	de	ce	cd

^a Cada quadro 1 × 3 é um conjunto de três pares *trans* de ligantes. Por exemplo, o quadro C3 representa dois enantiômeros de [M < ad > < bf > < ce >].

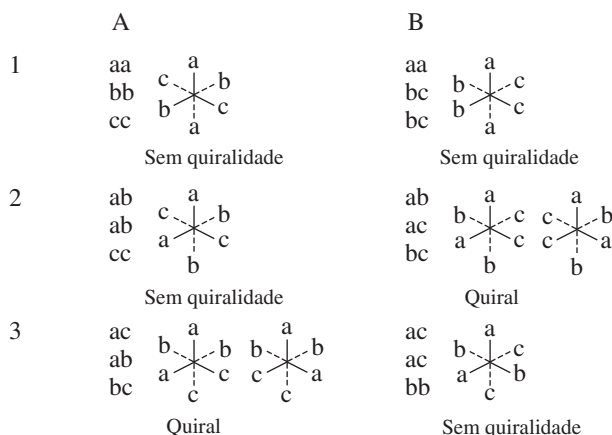
TABELA 9.6 Número de isômeros possíveis para complexos específicos

Fórmula	Número de estereoisômeros	Pares de enantiômeros
Ma ₆	1	0
Ma ₅ b	1	0
Ma ₄ b ₂	2	0
Ma ₃ b ₃	2	0
Ma ₄ bc	2	0
Ma ₃ bcd	5	1
Ma ₂ bcde	15	6
Mabcdef	30	15
Ma ₂ b ₂ c ₂	6	1
Ma ₂ b ₂ cd	8	2
Ma ₃ b ₂ c	3	0
M(AA)(BC)de	10	5
M(AB)(AB)cd	11	5
M(AB)(CD)ef	20	10
M(AB) ₃	4	2
M(ABA)cde	9	3
M(ABC) ₂	11	5
M(ABBA)cd	7	3
M(ABCBA)d	7	3

As letras maiúsculas representam ligantes quelantes, e as letras minúsculas, ligantes monodentados.

EXEMPLO 9.1

Os isômeros de $\text{Ma}_2\text{b}_2\text{c}_2$ podem ser encontrados pelo método de Bailar. Em cada linha abaixo, o primeiro par de ligantes é mantido constante: $\langle \text{aa} \rangle$, $\langle \text{ab} \rangle$ e $\langle \text{ac} \rangle$ nas linhas 1, 2 e 3, respectivamente. Na coluna B, um componente do segundo par é trocado por um componente do terceiro par (por exemplo, na linha 2, $\langle \text{ab} \rangle$ e $\langle \text{cc} \rangle$ tornam-se $\langle \text{ac} \rangle$ e $\langle \text{bc} \rangle$).

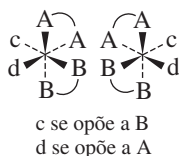


Uma vez que todos os arranjos *trans* são listados e desenhados, verificamos a quiralidade. As entradas A1, A2, B1 e B3 possuem simetria especular plana; são aquirais. As entradas A3 e B2 não tem simetria especular plana; são quirais e têm imagens especulares não sobreponíveis. No entanto, temos de verificar as duplicatas que podem surgir através deste método sistemático. Neste caso, A3 e B2 são idênticas, uma vez que cada conjunto tem ligantes *trans* ab, ac e bc. Em geral, existem quatro isômeros não quirais e um par quiral, para um total de seis isômeros.

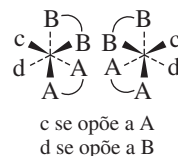
EXERCÍCIO 9.3 Encontre o número e a identidade dos isômeros de $[\text{Ma}_2\text{b}_2\text{cd}]$.

EXEMPLO 9.2

Uma abordagem metódica é importante para encontrar isômeros. Considere $\text{M}(\text{AA})(\text{BB})\text{cd}$. AA e BB devem estar em posições *cis*, porque estão ligados ao anel quelato. Para $\text{M}(\text{AA})(\text{BB})\text{cd}$, tentamos primeiramente c e d nas posições *cis*. Um A e um B devem ser *trans* um ao outro:

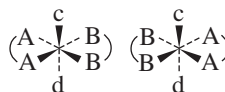


A imagem especular é diferente, então existe um par quiral. Estas imagens especulares não têm eixos de rotação impróprios, além de um centro de inversão ou planos especulares.



A imagem especular é diferente, assim existe um par quiral. Estas imagens especulares não têm eixos de rotação impróprios, além de um centro de inversão ou planos especulares.

Em seguida, tentar c e d nas posições *trans*, onde AA e BB estão no plano horizontal:



As imagens especulares são idênticas, e o diastereômero usado para gerar a imagem especular tem um plano especular, para que haja apenas um isômero. Há dois pares quirais e um diastereômero aquiral, para um total de cinco isômeros.

EXERCÍCIO 9.4 Encontre o número e a identidade de todos os isômeros de $[\text{M}(\text{AA})\text{bcde}]$, onde AA é um ligante bidentado com grupos de coordenação idênticos.

9.3.5 Combinações de anéis quelatos

Antes de discutirmos as regras de nomenclatura para a geometria do anel, precisamos estabelecer a lateralidade das hélices e das hélices geométricas. Considere as hélices na **Figura 9.13**. A primeira é uma hélice canhota; girando-a no *sentido anti-horário* no ar ou na água ela se afastaria do observador. A segunda, uma hélice destra, se afasta na rotação no *sentido horário*. As pontas das pás da hélice descrevem formas canhotas e destras, respectivamente. Com raras exceções, as roscas dos parafusos são hélices destras; uma torção no sentido horário com uma chave de fenda ou chave de boca irá introduzi-los em uma porca ou um pedaço de madeira. O mesmo movimento no sentido horário introduz uma porca de um parafuso estacionário. Outro exemplo de uma hélice é uma mola de bobina, que geralmente pode ser destra ou canhota, sem afetar sua operação.

Complexos com três anéis formados por meio de ligantes quelantes, tais como $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$, podem ser encarados como hélices de três pás, observando-se a molécula como um eixo triplo. A **Figura 9.14** mostra diversas maneiras diferentes, mas equivalentes, de desenhar essas estruturas. O procedimento para atribuir a notação (Δ) de sentido horário ou (Λ) de sentido anti-horário é descrito no próximo parágrafo.

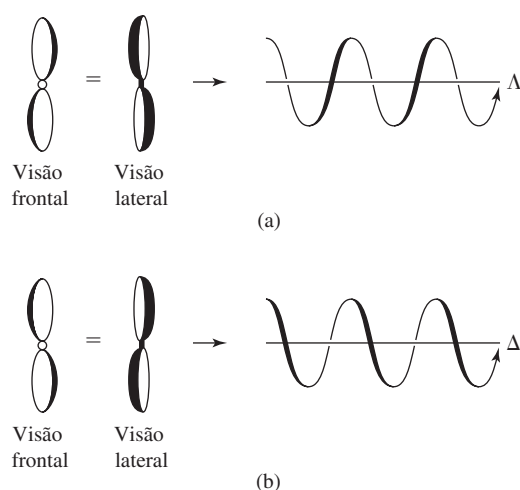


FIGURA 9.13 Hélices destras e canhotas. (a) Hélice canhota e espiral traçada pelas pontas das lâminas. (b) Hélice destra e espiral traçada pelas pontas das lâminas.

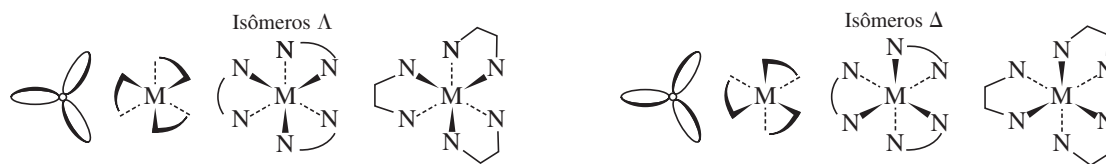


FIGURA 9.14 Quelatos destros e canhotos.

Os complexos com dois ou mais anéis quelatos não adjacentes (não compartilhando um átomo comum ligado ao metal) podem ser quirais. Quaisquer dois anéis de quelatos não coplanares e não adjacentes podem ser usados para determinar a lateralidade. A **Figura 9.15** ilustra o processo, que pode ser resumido como segue:

1. Rode a figura para posicionar um anel horizontalmente para trás, no topo de uma das faces triangulares.
2. Imagine o anel na face frontal triangular como estando originalmente paralelo ao anel na parte de trás. Determine que rotação da face frontal é necessária para obter a configuração real.
3. Se a rotação da Etapa 2 for no sentido anti-horário, a estrutura é designada lambda (Λ). Se a rotação for no sentido horário, a designação será delta (Δ).

Uma molécula com mais de um par de anéis pode exigir mais do que uma denominação. A lateralidade de cada par de anéis é determinada; a descrição final inclui todas as denominações. Por exemplo, um complexo EDTA onde o ligante é totalmente ligado tem seis pontos de fixação e cinco anéis. Um isômero é mostrado na **Figura 9.16**, onde os anéis são numerados arbitrariamente R_1 até R_5 . Todos os pares de anéis que não são coplanares e não estão ligados ao mesmo átomo são usados na descrição. O anel N—N (R_3) é omitido, porque está ligado ao mesmo átomo com cada um dos outros anéis. Considerando apenas os quatro anéis O—N, existem três pares úteis, R_1 - R_4 , R_1 - R_5 e R_2 - R_5 . O quarto par, R_2 - R_4 , não é usado, porque os dois anéis são coplanares. O método descrito acima determina Λ para R_1 - R_4 , Δ para R_1 - R_5 , e Λ para R_2 - R_5 . A notação para o composto dado é, então, $\Lambda\Delta\Lambda$ -(etilenodiaminotetra-acetato)cobaltato(III). A ordem das denominações é arbitrária e poderia também ser $\Lambda\Delta\Lambda$ ou $\Delta\Lambda\Lambda$.

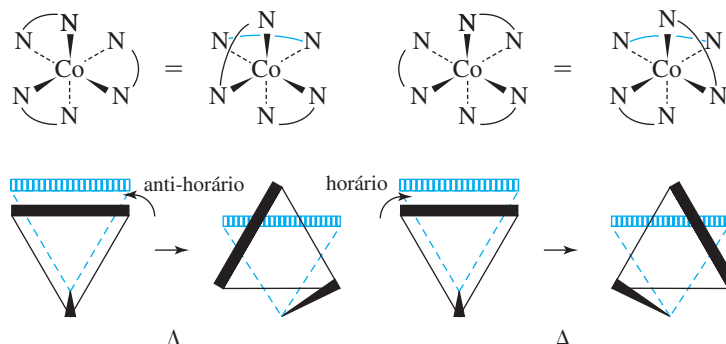


FIGURA 9.15 Procedimento para determinar a lateralidade.

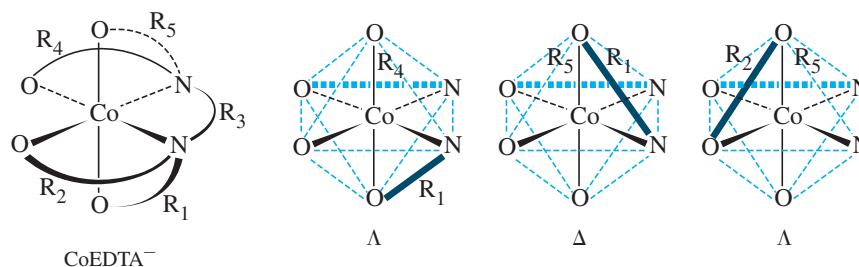
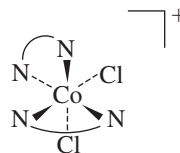


FIGURA 9.16 Denominação dos anéis quirais. Os anéis são numerados arbitrariamente de R_1 até R_5 . A combinação de R_1 - R_4 é Λ , R_1 - R_5 é Δ , e R_2 - R_5 é Δ . A notação para essa estrutura é $\Lambda\Delta\Lambda$ -(etilenodiaminotetra-acetato)cobaltato(III).

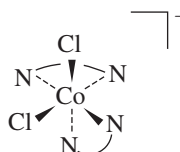
EXEMPLO 9.3

Determine a denominação de quiralidade para:



Rodar a figura 180° sobre o eixo vertical coloca um anel na parte de trás e o outro conectando as posições da anterior direita e superior. Se esse anel frontal fosse originalmente paralelo ao posterior, uma rotação horária iria colocá-lo na posição correta. Portanto, a estrutura é Δ -cis-diclorobis(etilenodiamina)cobalto(III).

EXERCÍCIO 9.5 Determine a denominação de quiralidade para:



9.3.6 Conformação do anel ligante

Como muitos anéis quelatos não são planos, eles podem ter diferentes conformações em moléculas diferentes, mesmo em moléculas idênticas. Em alguns casos, estas conformações diferentes também são quirais. A notação usada nestas situações requer o uso de duas linhas para estabelecer a lateralidade e as denominações λ e δ . A primeira linha conecta os átomos ligados ao metal. No caso de etilenodiamina, esta linha conecta-se a dois átomos de nitrogênio. A segunda linha conecta-se a dois átomos de carbono da etilenodiamina e a lateralidade dos dois anéis é encontrada pelo método descrito na Seção 9.3.5 para anéis separados. Uma rotação anti-horária da segunda linha denomina-se λ , e uma rotação horária é chamada δ , como mostrado na **Figura 9.17**. A descrição completa de um complexo requer a identificação da quiralidade global e da quiralidade de cada anel.

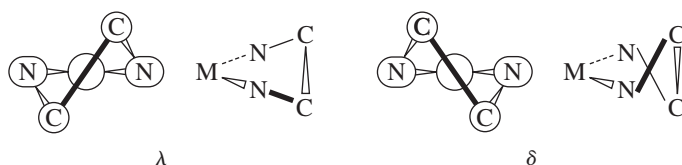


FIGURA 9.17 Conformações do anel quelato.

Corey e Bailar¹⁵ observaram as interações estéricas devidas às conformações do anel ligante isomérico semelhantes às encontradas nas estruturas do cicloexano e de outros anéis. Por exemplo, $\Delta\lambda\lambda\lambda\text{-[Co(en)}_3\text{)]}^{3+}$ foi calculado como $7,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ mais estável do que o isômero $\Delta\delta\delta\delta$, devido a interações entre os grupos NH_2 de diferentes ligantes etilenodiamina. Para os isômeros Λ , a conformação do anel $\delta\delta\delta$ é mais estável. Resultados experimentais confirmaram estes cálculos. A pequena diferença de energia leva a um equilíbrio entre as conformações dos ligantes λ e δ em solução, e a configuração mais abundante para o isômero Λ é $\delta\delta\lambda$.¹⁶

Determinar as energias relativas de diaestereômeros decorrentes de conformações anel formadas por ligantes multidentados acoplados a lantanídeos é importante no desenvolvimento de agentes de contraste para RMI (ressonância magnética de imagem).¹⁷ As variações estéricas sutis decorrentes de conformações diferentes dos anéis quelato podem modificar a velocidade de substituição de ligante aqua nestes complexos. Essa velocidade de troca de água influencia o desempenho dos agentes de contraste. As conformações do anel quelato também ditam o destino das reações de inserção (Capítulo 14)¹⁸ usadas para a síntese assimétrica (sínteses idealizadas para introduzir uma quiralidade específica nos produtos).

Uma possibilidade isomérica adicional surge porque a simetria do ligante pode ser alterada pela coordenação. Um exemplo é uma amina secundária em dietilenotriamina (dien) ou trietilenotetra-amina (trien). A inversão no nitrogênio tem uma barreira de energia muito baixa nos ligantes livres. Existe apenas um isômero de cada molécula. Pela coordenação, o nitrogênio torna-se tetracoordenado, e pode haver isômeros quirais. Se existem centros quirais nos ligantes, inerentes à sua estrutura ou criados pela coordenação, sua estrutura é descrita pela notação R e S da química orgânica.¹⁹ Algumas estruturas trien complexas são mostradas nas **Figuras 9.18 e 9.19**. Os isômeros *trans* são descritos no exemplo a seguir. As estruturas α , β e *trans* dos complexos das Figuras 9.18 e 9.19 aparecem na Figura 9.10 sem considerar as conformações do anel.

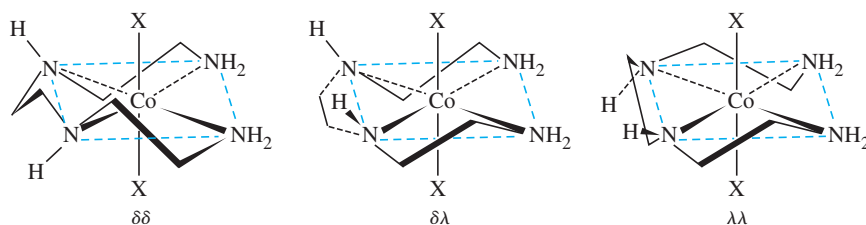


FIGURA 9.18 Estruturas quirais de $\text{trans-[(CoX}_2\text{(trien))]}^+$.

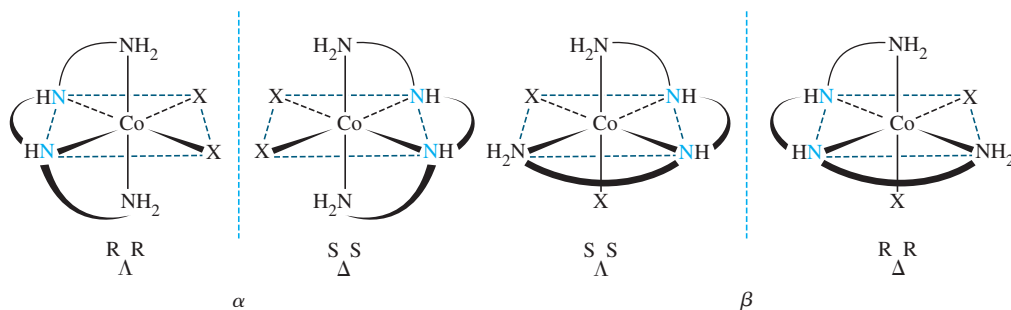


FIGURA 9.19 As formas α e β de $[\text{CoX}_2(\text{trien})]^+$. Os átomos quirais de nitrogênio são azuis.

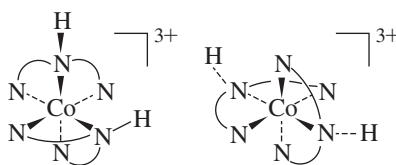
EXEMPLO 9.4

Confirmar a quiralidade com base nas conformações de anel das estruturas $\text{trans-}[\text{CoX}_2\text{trien}]^+$ na Figura 9.18.

Pegue o anel na borda anterior da primeira estrutura, com uma linha imaginária ligando os dois átomos de nitrogênio como referência. Se a linha que conecta os dois carbonos fosse originalmente paralela a esta linha N—N, uma rotação horária seria necessária para atingir a conformação real, portanto, a conformação é δ . Visualizando o anel mostrado na parte de trás da molécula *de um ponto de vista externo, olhando para o metal* se for o mesmo, então este anel também será δ . A geometria tetraédrica do N ligante força os hidrogênios nos dois nitrogênios secundários para as posições mostradas. Visualizando-se este anel médio por uma visão externa vê-se que a conformação é oposta a dos anéis anteriores e posteriores, então a classificação é δ . Como não há nenhuma outra possibilidade, a inclusão de uma denominação λ seria redundante. A denominação para este isômero é, portanto, $\delta\delta$.

O mesmo procedimento nas outras duas estruturas resulta em denominações $\delta\lambda$ e $\lambda\lambda$, respectivamente. Novamente, a conformação do anel médio é ditada pelos outros dois, então ele não precisa ser classificado. É importante salientar que estes isômeros *trans* não são quirais, com base no arranjo coplanar dos três anéis quelato (Seção 9.3.5). (Em todos esses casos, o uso de modelos moleculares é fortemente encorajado!)

EXERCÍCIO 9.6 $[\text{Co}(\text{dien})_2]^{3+}$ pode ter várias formas, duas das quais são mostradas abaixo. Identifique a quiralidade Δ ou Λ dos anéis, usando todos os pares não conectados. Cada complexo pode ter três denominações.



9.3.7 Isômeros constitucionais

Isômeros de hidrato

O isomerismo de hidrato requer água para desempenhar dois papéis: como um ligante (1) e um ocupante adicional (ou solvato) (2) dentro da estrutura cristalina.^{IV} O *isomerismo do solvente* amplia a definição para permitir a possibilidade de amônia ou outros ligantes participarem como solvatos.

^{IV} Por exemplo, hidratos de sulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ e $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$) exibem números variados de moléculas de água dentro de suas estruturas cristalinas. No entanto, esses sais não são isômeros de hidrato, porque suas fórmulas empíricas são diferentes. A capacidade do sulfato de sódio anidro e do sulfato de magnésio acomodarem as moléculas de água dentro de suas redes cristalinas permite a aplicação desses sais como agentes dessecantes em síntese orgânica.

$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ é um exemplo clássico. Três compostos cristalinos diferentes em que cada um apresenta um Cr(III) hexacoordenado tem esta fórmula empírica: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ (violeta), $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (verde azulado), e $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (verde escuro). Estes três isômeros de hidrato podem ser separados do $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ comercial, com *trans* $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sendo o principal componente.^V Outros exemplos de isômeros de hidrato são:

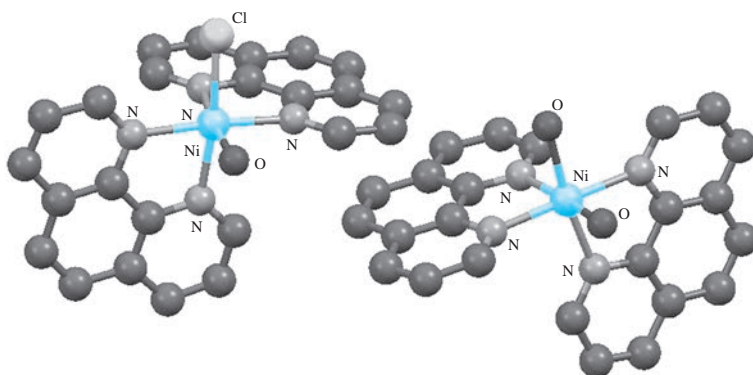
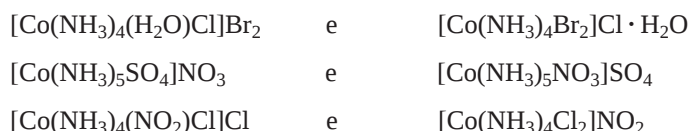


FIGURA 9.20 Os cátions $[\text{cis-Ni}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]^+$ e $[\text{cis-Ni}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ cocrystalizam com três contraíons PF_6^- , e H_2O solvata moléculas (não mostradas). Se os contraíons fossem Cl^- , seriam isômeros do hidrato. (O desenho das estruturas moleculares foi criado com dados CIF, com átomos de hidrogênio omitidos para facilitar o entendimento.)

Descobrir os isômeros de hidrato é muitas vezes acidental. A cristalização de $\{[\text{cis-M}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})][\text{cis-M}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\}(\text{PF}_6)_3$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$) (**Figura 9.20**) sugere que $[\text{cis-M}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $[\text{cis-M}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ sejam alvos viáveis de isômero hidrato para síntese.²⁰

Isomerismo de ionização

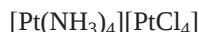
Os compostos com a mesma fórmula, mas que dão íons diferentes à dissociação, exibem isomerização de ionização. A diferença é qual íon está incluído como um ligante e qual está presente para equilibrar a carga geral. Alguns exemplos são também isômeros hidrato:



Isômeros de coordenação

A definição de isomerismo de coordenação depende do contexto. Historicamente, uma série completa de isômeros de coordenação exigia pelo menos dois metais. A proporção ligante:metal permanece a mesma, mas mudaram os ligantes fixados a um íon metálico específico. Para a fórmula empírica $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$, existem três possibilidades de isômero de coordenação que contêm Pt(II) .

^V O $[\text{CrCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ neutro relacionado (amarelo-verde) pode ser gerado em altas concentrações de HCl . Ver S. Diaz-Moreno, A. Muñoz-Paez, J. M. Martinez, R. R. Pappalardo, E. S. Marcos, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 12654.



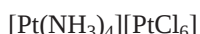
(Este composto aparentemente não foi relatado, mas os íons individuais são conhecidos.)

(Sal verde do Magnus, a primeira amina platina, foi descoberto em 1828.)

Isômeros de coordenação também podem ser compostos de diferentes íons metálicos, ou do mesmo metal em estados de oxidação diferentes:



e



e



A estrutura dos ligantes multidentados que podem ligar-se a metais de diferentes maneiras é de grande interesse atualmente. Um objetivo fundamental destes ligantes é criar ambientes estéricos e eletrônicos alternativos nos metais, para facilitar as reações. A flexibilidade de um ligante para alternar os modos de ligação resulta em outra definição de “isômero de coordenação”. Por exemplo, *bis*(1-pirazolilmetil)etilamina (**Figura 9.21(a)**), relacionada com o ligante pirazolilborato (Tabela 9.4), participa de isomerismo de coordenação. Existem dois isômeros de coordenação de $[\text{Rh}(\text{N-ligante})(\text{CO})_2]^+$ em solução, com o ligante unido ou pelos dois nitrogênios do anel pirazolil (k^2 , **Figura 9.21(b)**) ou por estes átomos de nitrogênio e a amina terciária (k^3 , **Figura 9.21(c)**).²¹ Os desafios associados com o isolamento de um isômero de coordenação desejado podem ser encarados por abordagens sintéticas e por técnicas de separação criativas.²²

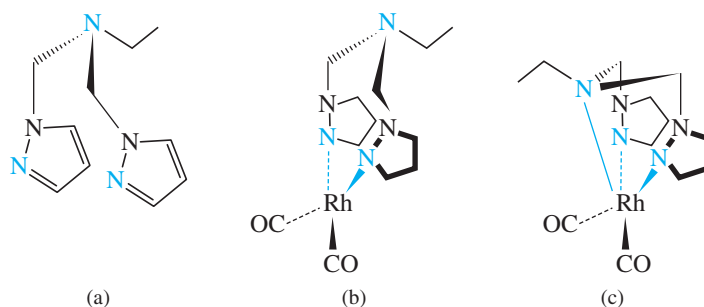


FIGURA 9.21 (a) O ligante de *bis*(1-pirazolilmetil) etilamina, com os átomos de nitrogênio elegíveis para ligarem-se aos metais em azul. (b) k^2 - $[\text{Rh}(\text{N-ligante})(\text{CO})_2]^+$ (ligações múltiplas não são mostradas, para maior clareza), (c) k^3 - $[\text{Rh}(\text{N-ligante})(\text{CO})_2]^+$. Esses isômeros de coordenação, como sais de BF_4^- , existem em uma relação 1:1.2 em CH_2Cl_2 , onde o complexo de k^3 é o isômero principal.

Isomerismo de ligação (ambidentado)

Ligantes como tiocianato, SCN^- e nitrito, NO_2^- , podem ligar-se ao metal através de átomos diferentes. Íons metálicos de classe (a) (ácido duro) tendem a fazer ligação ao nitrogênio do tiocianato e íons metálicos de classe (b) (ácido mole) ligam-se através do enxofre do tiocianato. O solvente também pode influenciar o ponto de fixação. Os compostos de ródio e irídio, com a fórmula geral $[\text{M}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})(\text{NCS})_2]$ formam ligações $\text{M}-\text{S}$ em solventes de alto momento dipolar (por exemplo, acetona e acetonitrila) e ligações $\text{M}-\text{N}$ em solventes de baixo momento dipolar (por exemplo, benzeno e CCl_4).²³ Um exemplo relacionado com Pd é apresentado na **Figura 9.22(a)**.

A aplicação proposta de tiocianato ambidentado para aplicações de energia solar tem estimulado um exame pormenorizado dos complexos de tiocianato polipiridil de rutênio(II), que possuem perspectivas de transferência de carga útil (Seção 11.3.8).^{24,25} Os isômeros de ligação $[\text{Ru}(\text{terpy})(\text{tbbpy})\text{SCN}]^+$ (**Figura 9.22(b)**) e $[\text{Ru}(\text{terpy})(\text{tbbpy})\text{NCS}]^+$ (**Figura 9.22(c)**) existem em equilíbrio em solução (as estruturas dos ligantes são mostradas nas Figuras 9.22(d) e 9.22(e)), com o isômero ligado a N mais termodinamicamente estável.²⁵ Conforme mostrado nas Figuras 9.22(b) e 9.22(c),

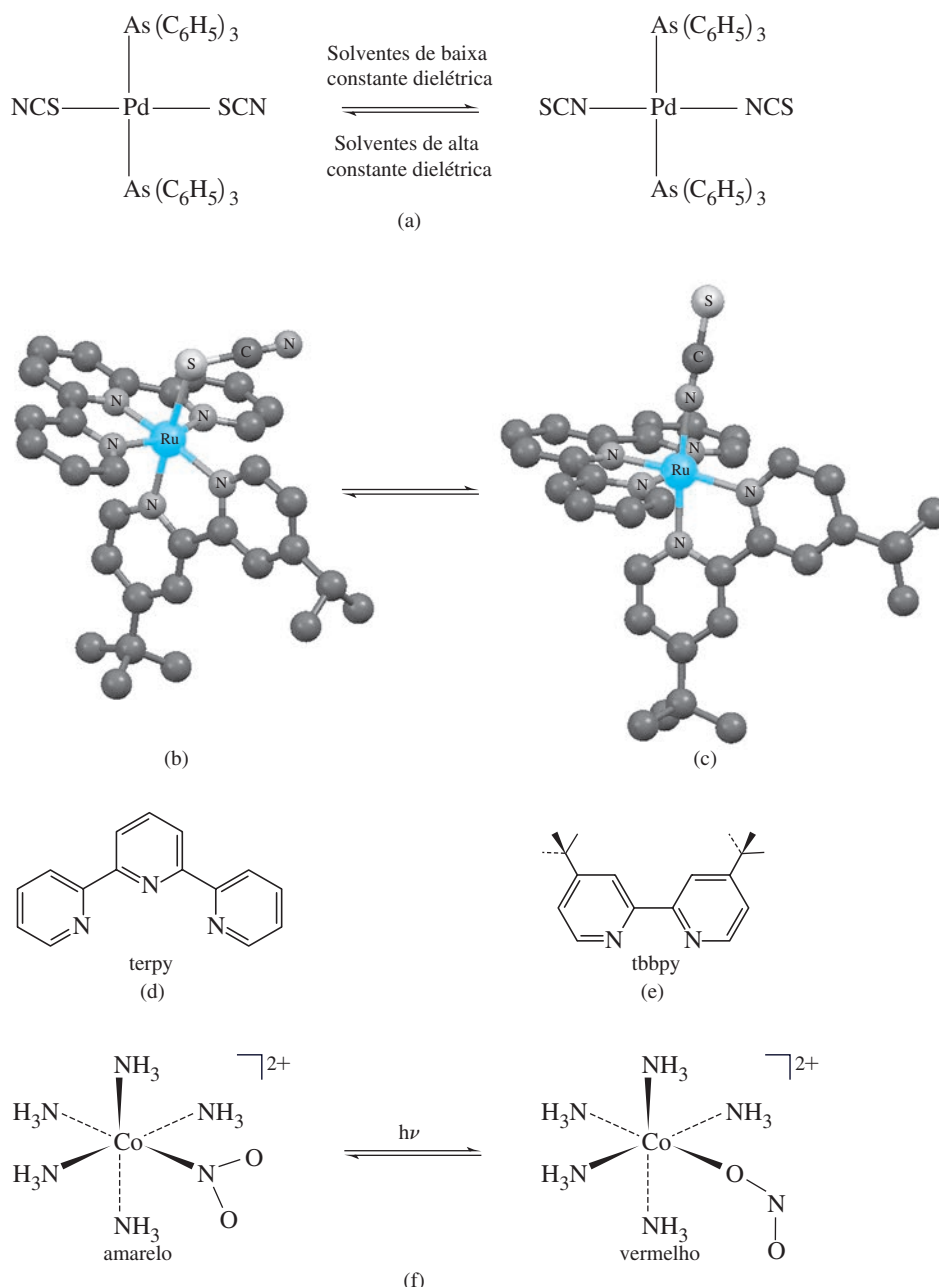


FIGURA 9.22 Isômeros de ligação (ambidentados). (d) Ligante terpy empregado nos isômeros (b) e (c). (e) Ligante tbbpy empregado nos isômeros (b) e (c). (Os desenhos das estruturas moleculares (b) e (c) foram gerados com dados CIF, com átomos de hidrogênio omitidos para facilitar o entendimento.)

combinações M—NCS são sempre lineares, e combinações M—SCN são sempre dobradas no átomo de S. Como fica evidente nestas figuras, o tiocianato ligado a S tem maior volume estérico efetivo do que o tiocianato ligado a N, por causa da maior região afetada quando o ligante ligado a S gira sobre a ligação M—S.

Jørgensen e Werner estudaram os isômeros clássicos do nitrito de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]^{2+}$. Eles observaram isômeros ambidentados de cores diferentes (Figura 9.22(f)). Uma forma vermelha de baixa estabilidade facilmente convertida na forma amarela. Levantou-se a hipótese que a forma vermelha fosse o isômero nitrito M—ONO e a forma amarela o isômero nitro M—NO₂. Essa conclusão foi confirmada mais tarde, e experimentos cinéticos²⁶ e de marcação com ¹⁸O²⁷ mostraram que esta isomerização é estritamente intramolecular, não sendo resultante de dissociação do íon NO₂[−] seguida por reinserção.

EXERCÍCIO 9.7

Use o conceito de ácidos e bases duros e moles para explicar a tendência de complexos M–SCN serem favorecidos em solventes com altos momentos dipolares e complexos M–NCS serem favorecidos em solventes com momentos dipolares baixos.

9.3.8 Separação e identificação de isômeros

A cristalização fracionada pode separar isômeros geométricos. Essa estratégia pressupõe que os isômeros irão exibir solubilidades sensivelmente diferentes em uma mistura de solvente específica, e que os isômeros não estarão cocrystalizados. Para cátions e ânions complexos, contraíons alternativos podem ser introduzidos (através de um processo chamado *metátese*) para fazer a sintonia fina das solubilidades das combinações isoméricas cátion/ânion resultantes. Um fator que determina a solubilidade de um complexo iônico é como efetivamente os íons são dispostos em seus cristais. Como os isômeros geométricos têm formas diferentes, o empacotamento de íons isoméricos em seus respectivos cristais deve ser diferente. Uma diretriz³² útil é que os compostos iônicos são menos solúveis (têm a maior tendência a cristalizar) quando os íons positivos e negativos têm o mesmo tamanho e magnitude de carga. Por exemplo, cátions grandes de carga 2+ são mais bem cristalizados com ânions grandes de carga 2–. Esse método sugere combinações cátion/ânions potencialmente úteis, que podem ser usadas para ajustar a solubilidade do complexo.

A separação de isômeros quirais requer contraíons quirais. Os cátions são frequentemente tratados usando-se ânions *d*-tartarato, antimônio *d*-tartarato e α -bromocânfora- π -sulfonato. Os complexos aniônicos são tratados pelas bases brucina ou estricnina ou por complexos catiônicos tais como $[\text{Rh}(\text{en})_3]^{3+}$.³³ Já foi relatada uma nova estratégia usando *l*- e *d*-fenilalanina para tratar complexos Ni(II) que formam cadeias helicoidais quirais.³⁴ Para compostos que racemizam em proporções apreciáveis, a adição de um contraíon quiral pode deslocar o equilíbrio, mesmo se não precipitar uma forma. As interações entre os íons em solução podem ser suficientes para estabilizar uma forma em detrimento da outra.³⁵

A busca por ímãs quirais (o magnetismo será discutido na Seção 10.1.2) explorou a quiralidade para obter compostos de coordenação enantiopuros. Por exemplo, o uso de $[\Delta\text{-Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ e $[\Lambda\text{-Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ resolvido resulta em oxalato tridimensional oticamente ativo em ponte com redes de $[\text{Cu}_{2x}\text{Ni}_{2(1-x)}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{2-}$ aniônico, onde a quiralidade do ânion coincide com a do cátion.³⁶ Cátions de amônia quaternária quiral resolvidos impõem configurações absolutas específicas sobre os metais em uma rede bidimensional de unidades $[\text{MnCr}(\text{ox})_3]^-$ que exibe ferromagnetismo.³⁷

A cristalografia de raios X é um método arrojado para a identificação de isômeros no estado sólido. Este método fornece as coordenadas para todos os átomos, permitindo a rápida determinação da configuração absoluta. Embora tradicionalmente aplicada aos complexos metálicos com átomos relativamente pesados, a cristalografia de raios X agora é muitas vezes o método de escolha para determinar também a configuração absoluta de isômeros orgânicos.

A medição da atividade ótica por meio da polarimetria é um método clássico para atribuir a configuração absoluta de isômeros quirais resolvidos, e continua em uso.³⁸ É típica para examinar a rotação em função do comprimento de onda, para determinar o isômero presente. A rotação ótica varia acentuadamente com o comprimento de onda da luz, e muda de sinal próximo de picos de absorção. Muitos compostos orgânicos têm sua maior rotação no ultravioleta, mesmo que o comprimento de onda de sódio D (589,29 nm)^{VI} seja usado tradicionalmente. Os compostos de coordenação frequentemente têm suas maiores bandas de absorção (e, portanto, rotação) na parte visível do espectro.

A luz polarizada também pode ser polarizada circularmente ou no plano. Quando polarizada circularmente, o vetor elétrico ou magnético gira (destra, se rotação no sentido horário, quando voltado para a fonte; canhota, se no sentido anti-horário) com uma frequência relacionada com a frequência da luz. A luz polarizada plana é composta de dois componentes destros ou canhotos. Quando combinados, os vetores se reforçam mutuamente em 0° e 180° e cancelam a 90° e 270°, deixando um movimento planar do vetor. Quando a luz polarizada no plano passa através de uma substância quiral, o plano de polarização é girado. Essa **dispersão ótica rotatória (DOR)**,

^{VI} Na verdade, um duplete com emissão em 588,99 e 589,59 nm.

ou rotação ótica, é causada por uma diferença dos índices de refração da luz circularmente polarizada à esquerda e à direita, de acordo com a equação

$$\alpha = \frac{\eta_l - \eta_r}{\lambda}$$

onde η_l e η_r são os índices de refração para luz circularmente polarizada à esquerda e à direita, e λ é o comprimento de onda da luz. DOR é medido pela passagem de luz através de um meio polarizador, depois através da substância a ser medida e através de um polarizador analisador. O polarizador é girado até que o ângulo no qual a máxima quantidade de luz que passa através da substância seja encontrada, e a medição é repetida em diferentes comprimentos de onda. DOR frequentemente mostra um valor positivo de um lado da absorção máxima e um valor negativo do outro, passando por zero ou próximo da absorção máxima. Ele também com frequência mostra uma cauda longa, estendendo-se para longe do comprimento de onda de absorção. Quando a rotação ótica de compostos incolores é medida utilizando a luz visível, é essa cauda que é medida, longe da banda de absorção ultravioleta. A variância com o comprimento de onda é conhecida como o **efeito de Cotton**, positivo quando a rotação é positiva (destro) em baixa energia e negativo quando é positiva em alta energia.

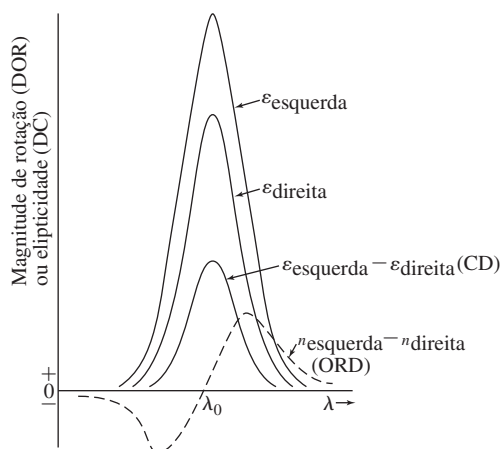


FIGURA 9.23 O efeito Cotton em DOR e DC. Curvas de dispersão rotatória ótica idealizada (ORD) e dicroísmo circular (DC) em um pico de absorção, com um efeito Cotton positivo.

Dicroísmo circular (DC) é causado por uma diferença na absorção da luz circularmente polarizada à esquerda e à direita, sendo definido pela equação

$$\text{Dicroísmo circular} = \varepsilon_l - \varepsilon_r$$

onde ε_l e ε_r são os coeficientes de absorção molar para luz circularmente polarizada à esquerda e à direita. Os espectrômetros DC têm um sistema ótico parecido com os espectrofotômetros UV-visível com a adição de um cristal de fosfato de amônio montado para permitir que a geração de um grande campo eletrostático. Quando o campo é gerado, o cristal permite que a única luz circularmente polarizada passe; mudar a direção do campo rapidamente fornece luz circularmente polarizada alternada à esquerda e à direita. A luz recebida pelo detector apresenta-se como a diferença entre as absorbâncias.

O dicroísmo circular é normalmente observado nas proximidades de uma banda de absorção: um efeito Cotton positivo mostra um pico positivo na absorção máxima e um efeito negativo mostra um pico negativo. Esse espectro simples faz DC ser mais seletivo e mais fácil de interpretar do que DOR. DC tornou-se o método de escolha para o estudo de complexos quirais. Espectros DOR e DC são mostrados na [Figura 9.23](#).

Os espectros DC não são sempre facilmente interpretados, porque podem ser sobrepostas bandas de diferentes sinais. A interpretação requer a determinação da simetria global em torno do íon metálico e a atribuição dos espectros de absorção para transições específicas entre os níveis de energia (discutidas no Capítulo 11) para atribuir os picos DC específicos para as transições apropriadas.

9.4 Números de coordenação e estruturas

Os isômeros descritos até este ponto tinham geometria quadrado-planar ou octaédrica. Nesta seção, descrevemos outras geometrias. As explicações para algumas das formas são compatíveis com as previsões RPECV (Capítulo 3), com a suposição geral de que os elétrons *d* de metais são estereoquimicamente inativos. Nestes casos, complexos tricoordenados têm uma forma trigonal planar, complexos tetracoordenados são tetraédricos e assim por diante, assumindo que cada ligação ligante-metal resulta de um átomo doador de dois elétrons interagindo com o metal. Alguns compostos de coordenação, no entanto, apresentam geometrias que a RPECV não pode explicar.

A estrutura de um composto de coordenação é o resultado de vários fatores interagindo, e as previsões de estrutura devem sempre ser apoiadas com dados experimentais, porque pode ser um desafio deduzir a importância relativa desses fatores para um determinado complexo. Esses fatores incluem:

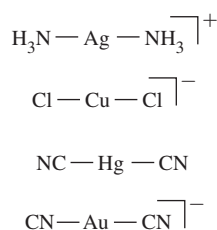
1. **Considerações RPECV.**
2. **Ocupação dos orbitais *d*.** Exemplos de como o número de elétrons *d* pode afetar a geometria (por exemplo, quadrado-planar *versus* tetraédrica) serão discutidos no Capítulo 10.
3. **Interferência estérica,** por ligantes grandes aglomerando-se uns aos outros em torno do metal central.
4. **Efeitos de empacotamento do cristal.** Este efeito de estado sólido resulta dos tamanhos dos íons e das formas dos compostos de coordenação. A forma regular pode ser distorcida quando o cristal é empacotado em uma rede cristalina, e pode ser difícil determinar se os desvios de geometria regular são causados pelos efeitos dentro de uma determinada unidade ou pelo empacotamento em um cristal.

9.4.1 Números de coordenação 1, 2 e 3

O número de coordenação 1 é raro para complexos em fases condensadas (sólidos e líquidos). Tentativas de preparar espécies em solução com apenas um ligante são geralmente inúteis. As moléculas de solventes frequentemente se coordenam, resultando em maiores números de coordenação. Dois compostos organometálicos com número de coordenação 1 são os complexos Tl(I) (Figura 9.24(a)) e In(I) de 2,6-Trip₂C₆H₃.³⁶ Embora este ligante muito volumoso impeça a dimerização (acoplamento) destes complexos para formar ligações metal-metal (Capítulo 15), o complexo de índio forma um complexo com o Mn(η^5 -C₅H₅)(CO)₂,^{VII} menos volumoso em que o índio é bicoordenado, com uma ligação In-Mn. O ligante volumoso fluorado triazapentadienil na Figura 9.24(c) forma um complexo unicoordenado Tl(I) (Figura 9.24(b)).³⁷ Dados estruturais e computacionais somente apoiam interações muito fracas entre o centro Tl(I) e os sistemas π aromáticos neste complexo. Ga[C(SiMe₃)₃] em fase gasosa é uma espécie organometálica monomérica com uma coordenada.³⁸ Uma espécie transitória que parece ser unicoordenada é VO²⁺.

Um complexo bicoordenado há muito conhecido é [Ag(NH₃)₂]⁺. Ag⁺ é *d*¹⁰ (um subnível esférico preenchido). Os únicos elétrons considerados na abordagem RPECV são aqueles que formam as ligações para os ligantes NH₃, e a estrutura é linear como previsto. Outros complexos *d*¹⁰ lineares incluem [CuCl₂]⁻, Hg(CN)₂, [Au(CN)₂]⁻ e [Et₃PAuTi(CO)₆]⁻ (Figura 9.25(a)).³⁹ O sucesso inicial na preparação de complexos bicoordenados de metais com outras configurações eletrônicas empregaram ligantes extremamente volumosos (por exemplo, alquil, aril, amido, alcoxo e tiolato estericamente dificultosos) para limitar o número de coordenação e proteger o metal de ataques.⁴⁰ Por exemplo, o N(SiMePh₂)₂ sililamida induz um arranjo linear ou quase linear. M[N(SiMePh₂)₂]₂ bicoordenado, onde M = ferro e manganês, são exemplos clássicos da eficácia dessa estratégia.⁴¹

Muitos exemplos interessantes com número de coordenação 2 foram relatados desde a virada do século.⁴² A **insaturação coordenativa** desses complexos fornece oportunidades a ativação de moléculas pequenas^{VIII} e as propriedades magnéticas proporcionadas por interações orbitais atômicos únicos. A insaturação coordenativa indica que o metal tem sítios de coordena-



^{VII} A designação η^5 -C₅H₅ é descrita na Seção 13.2.

^{VIII} *Ativação* refere-se a propiciar que moléculas reajam, moléculas essas que não seriam reativas sob certas condições.

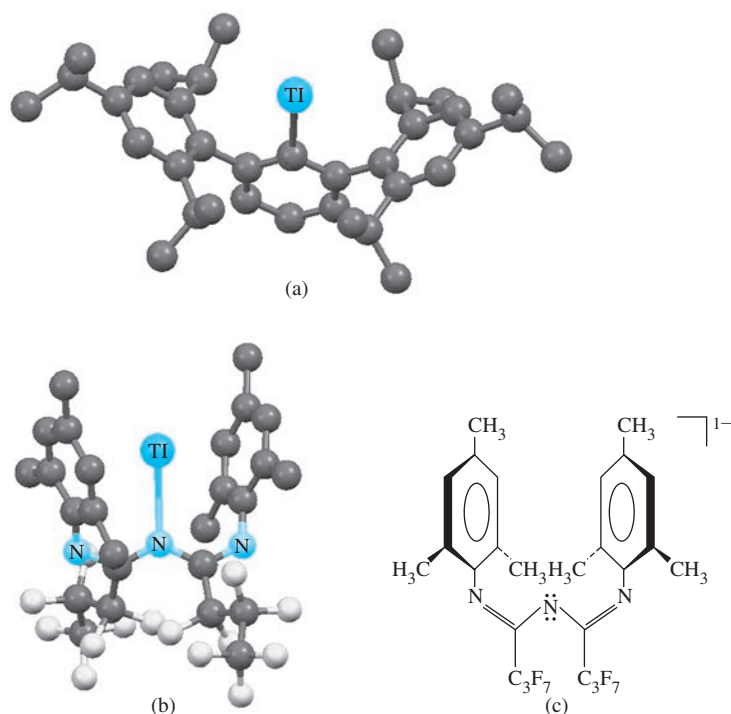


FIGURA 9.24 Número de coordenação 1. (a) 2,6-Trip₂C₆H₃Ti (Trip = 2,4,6-*i*-Pr₃C₆H₂). (b) Um complexo de Ti(I) triazapentadienil. (c) Uma forma de ressonância do ligante triazapentadienil. (Os desenhos das estruturas moleculares foram gerados com dados CIF, com átomos de hidrogênio omitidos para facilitar o entendimento.)

ção abertos que são bloqueados cineticamente em proporções variadas, dependendo da natureza dos outros ligantes. A insaturação coordenativa pode surgir de efeitos de ligantes eletrônicos e estéricos. No caso de complexos bicoordenados com ligantes volumosos, existem orbitais de valência geralmente vazios localizados no metal que são essencialmente não ligantes devido à geometria induzida pelos ligantes. Estes orbitais vazios tornam o metal bastante ácido de Lewis, mas o volume estérico dos ligantes protege o metal do ataque por bases de tamanho razoável. A utilidade dos complexos com números de coordenação baixos para a ativação de moléculas pequenas é baseada no conceito que as moléculas pequenas com ligações fortes (por exemplo,

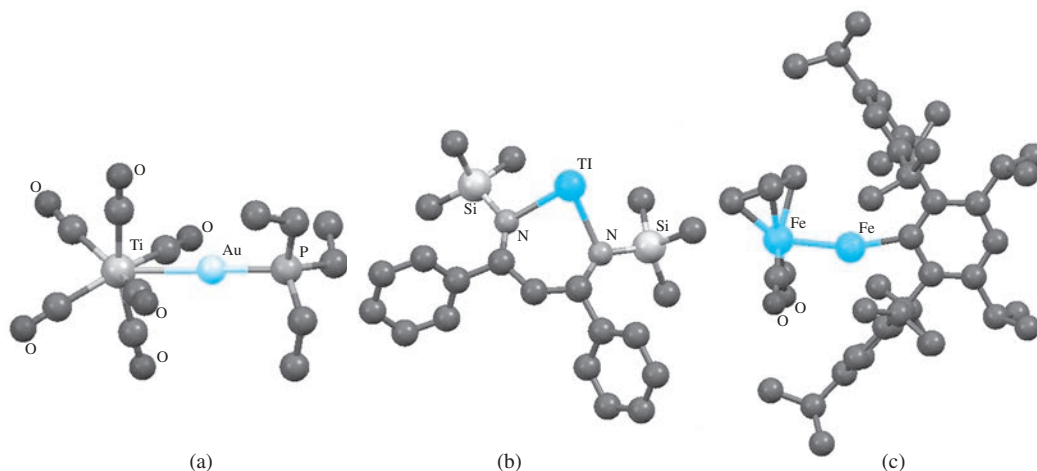
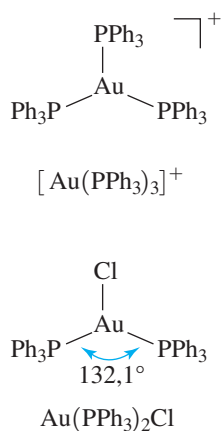


FIGURA 9.25 Complexos com número de coordenação 2. (a) Au linear em [Et₃PAuTi(CO)₆][−]. Nota-se que esta estrutura apresenta ouro bicoordenado e titânio heptacoordenado. (b) Um complexo de β -dicetiminato de tálio. (c) O resultado de uma estratégia inovadora para ferro de baixo número de coordenação que apresenta ligação dativa Fe—Fe. (Os desenhos das estruturas moleculares foram criados com dados CIF, com átomos de hidrogênio omitidos para facilitar o entendimento.)

N_2O , N_2 , CH_4) e aquelas não consideradas como bases de Lewis excepcionalmente forte serão as únicas moléculas com acesso ao centro do metal para as reações.

O $[\{\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{C}(\text{Ph})_2\text{CH}\}]^-$ β -dicetiminato, um ligante nacnac (Tabela 9.4), induz uma geometria não linear bicoordenada no metal do grupo principal Tl(I) (Figura 9.25(b)).⁴³ É interessante observar que a maioria dos complexos metálicos bicoordenados estruturalmente caracterizados atualmente é *não linear*. Os complexos de metais de transição d^1 – d^9 bicoordenados bem caracterizados são conhecidos apenas para os metais de transição da primeira fileira Cr, Mn, Fe, Co e Ni. Embora o emprego de ligantes estericamente carregados continue a ser um ponto importante desses estudos, a síntese de complexos com ordens de ligação metal–metal quintuplas postuladas (Capítulo 15) e a descoberta de ligação dativa entre metais expandiram as estratégias disponíveis para a preparação de complexos de metais de transição bicoordenados. Por exemplo, o complexo de ferro na Figura 9.25(c) apresenta uma ligação Fe–Fe dativa onde $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]^-$ é o doador e $[\text{Fe}\{\text{C}_6\text{H}-2,6-(\text{C}_6\text{H}_2-2,4,6\text{-}i\text{Pr}_3)_2-3,5\text{-}i\text{Pr}_2\}]^+$ extremamente volumoso é o aceptor, resultando em ferro bicoordenado.⁴⁴

Complexos Au(I) e Cu(I) d^{10} tricoordenados clássicos incluem $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_3]^+$, $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$ e $[\text{Cu}(\text{SPh}_3)_3]^+$.^{45,46} Ligantes volumosos dos mesmos tipos usados em complexos bicoordenados também podem favorecer os números de coordenação 3. Todos os metais de transição da primeira série de transição, bem como alguns metais de transição mais pesados dos grupos 5, 6, 8 e 9, formam complexos tricoordenados com geometrias de metais quase trigonais planares.⁴⁷ A confirmação experimental que $\text{Fe}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3$ era monomérico e trigonal planar em estado sólido, em 1969, foi um grande feito.⁴⁸ Os complexos de ferro tricoordenados são de grande interesse como modelos de nitrogenase.⁴⁹ Com relação a isso, os ligantes nacnac com substituintes volumosos estabilizam um complexo diferro tricoordenado (Figura 9.26(a)) que possui um ligante dinitrogênio em ponte que tem uma ligação N–N substancialmente enfraquecida.⁵⁰ Um ligante β -dicetiminato semelhante impõe uma geometria trigonal planar no Co(II) (Figura 9.26(b)),⁵¹ e complexos Zn(II) e Cd(II) relacionados são conhecidos.⁵²



9.4.2 Número de coordenação 4

As estruturas tetraédricas e quadrado-planares são comuns.⁵³ Outra estrutura, com quatro ligações e um par isolado, aparece nos compostos do grupo principal – como SF_4 e TeCl_4 –

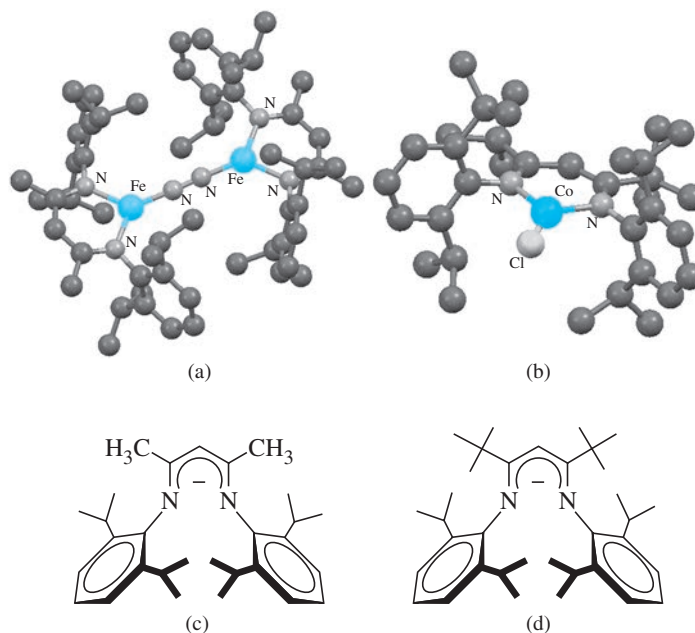


FIGURA 9.26 Complexos com número de coordenação 3. (a) Um complexo diferro com um ligante de dinitrogênio em ponte. (b) Um cloreto de Co(II) trigonal planar. (c) O ligante nacnac usado em (a). (d) O ligante nacnac usado em (b). (Os desenhos das estruturas moleculares foram gerados com dados CIF, com átomos de hidrogênio omitidos para facilitar o entendimento.)

dando uma geometria de “gangorra” (Capítulo 3). Muitos complexos d^0 e d^{10} têm estruturas tetraédricas – tais como MnO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , TiCl_4 , $\text{Ni}(\text{CO})_4$ e $[\text{Cu}(\text{py})_4]^+$. Alguns complexos d^5 , incluindo MnCl_4^{2-} , também são tetraédricos. Estas formas podem ser explicadas com base na RPECV, porque a ocupação do orbital d é esfericamente simétrica com zero, um, ou dois elétrons em cada orbital d . As estruturas tetraédricas ocorrem em algumas espécies $\text{Co}(\text{II})$ d^7 e $\text{Ni}(\text{II})$ d^8 como CoCl_4^{2-} , NiCl_4^{2-} e $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$. Complexos de tetra-haleto de $\text{Cu}(\text{II})$ d^9 , no entanto, podem ser distorcidos a partir da geometria tetraédrica pura. Por exemplo, em $\text{Cs}_2[\text{CuCl}_4]$ e $(\text{NMe}_4)_2[\text{CuCl}_4]$ o efeito Jahn-Teller (Capítulo 10) causa distorção do íon CuCl_4^{2-} , com dois ângulos de ligação $\text{Cl}-\text{Cu}-\text{Cl}$ próximos de 102° e dois próximos de 125° . Os complexos brometo têm estruturas semelhantes. Exemplos de espécies tetraédricas encontram-se na **Figura 9.27**.

A geometria quadrado-planar é comum para as espécies tetracoordenadas, com as mesmas exigências geométricas impostas pela geometria octaédrica; ambas exigem ângulos de 90° entre os ligantes. Os complexos quadrados-planares mais comuns contêm íons d^8 (Por exemplo, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Pd}(\text{II})$, $\text{Pt}(\text{II})$ e $\text{Rh}(\text{I})$). Conforme mencionado na Seção 10.5, $\text{Ni}(\text{II})$ e $\text{Cu}(\text{II})$ podem ter formas tetraédricas, quadrado-planares ou intermediárias, dependendo tanto do ligante quanto do contraíon no cristal. Estes casos indicam que a diferença de energia entre as duas estruturas é pequena. As forças de empacotamento do cristal podem ditar a geometria adotada. Complexos $\text{Pd}(\text{II})$ e $\text{Pt}(\text{II})$ são quadrado-planares, assim como os complexos d^8 $[\text{AgF}_4]^-$, $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ e $[\text{NiCl}_2(\text{PMe}_3)_2]$. $[\text{NiBr}_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5))_2]$ possui tanto isômeros quadrado-planares quanto tetraédricos no mesmo cristal.⁵⁵ Alguns complexos quadrado-planares são mostrados na **Figura 9.28**.

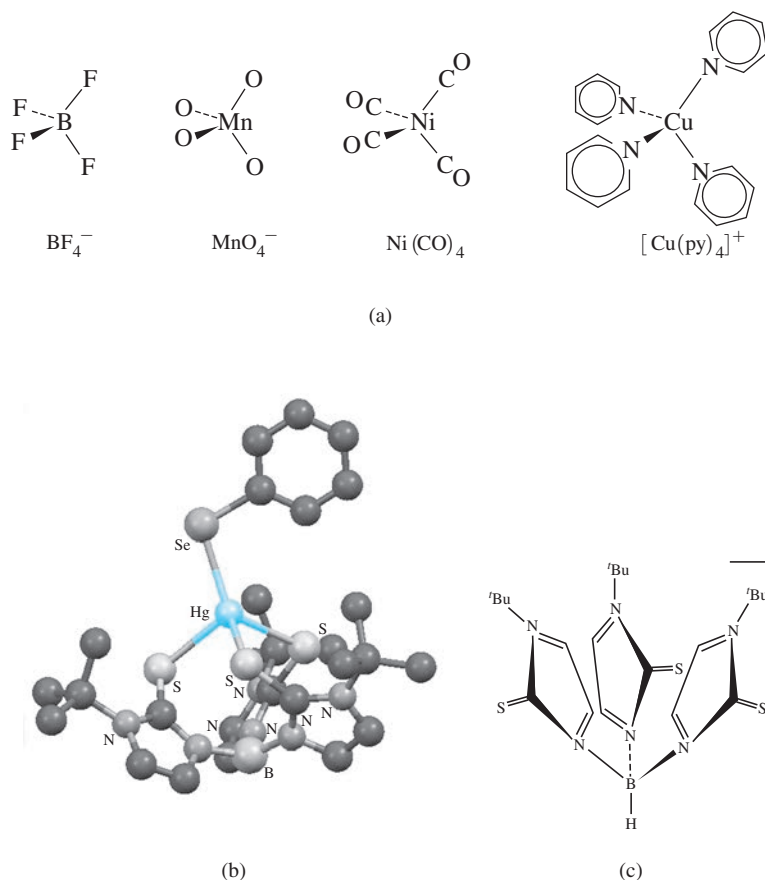
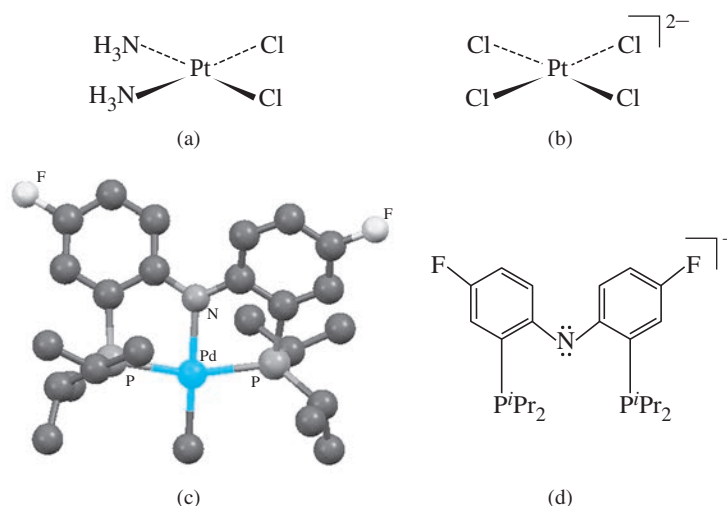


FIGURA 9.27 Complexos com geometria tetraédrica. (a) Complexos clássicos. (b) Mercúrio(II) tetraédrico em ligação tris(2-mercapto-1-*t*-butil-imidazolil) hidroborato.⁵⁴ (c) O ligante tris(2-mercapto-1-*t*-butil-imidazolil) hidroborato que se liga a Hg através dos três átomos de enxofre. Esse ligante está relacionado com o ligante pirazolilborato (Tabela 9.4). (Desenho da estrutura molecular gerado com dados CIF. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para facilitar o entendimento.)

FIGURA 9.28 Complexos com geometria quadrado-planar. (a) $\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2$, comumente chamado “cisplatina” e usado como um agente antitumoral. (b) $[\text{PtCl}_4]^{2-}$. (c) O complexo $\text{Pd}(\text{PNP})\text{CH}_3$ tem um ligante de geometria aproximadamente quadrado-planar.⁵⁶ (d) O PNP empregado em (c). Ligantes de PNP “pinça” quelantes baseados na subestrutura de bis(ortho-fosfinoaril)amina são membros de uma classe muito popular de ligantes.⁵⁷ (O desenho de estrutura molecular foi criado com dados CIF, com átomos de hidrogênio omitidos para facilitar o entendimento.)



9.4.3 Número de coordenação 5

Número de coordenação 5 inclui complexos trigonais bipiramidais, piramidais quadrados e complexos planares pentagonais. Os complexos planares pentagonais são extremamente raros. Somente os íons do grupo principal $[\text{XeF}_5]^-$ ⁽⁵⁸⁾ e $[\text{IF}_5]^{2-}$ ⁽⁵⁹⁾ são conhecidos. A diferença de energia entre as estruturas trigonal bipiramidal e quadrada piramidal é pequena em muitos complexos pentacoordenados. Essas moléculas, às vezes, apresentam comportamento fluxional (Uma espécie química é dito ser fluxional se sofre rápidos rearranjos degenerados). Por exemplo, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ e PF_5 têm espectros RMN – usando ^{13}C e ^{19}F , respectivamente – que mostram apenas um pico, indicando único ambiente químico para o carbono e o flúor na escala de tempo RMN. Como as estruturas trigonal bipiramidal e quadrada piramidal têm ligantes em dois ambientes diferentes, estes espectros RMN sugerem que os compostos isomerizam de uma estrutura para outra rapidamente. $\text{Fe}(\text{CO})_5$ e PF_5 são trigonal bipiramidais no estado sólido. $\text{VO}(\text{acac})_2$ é piramidal quadrado, com o oxigênio com ligação dupla no sítio apical. Há evidências de que $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ seja piramidal quadrado em amônia líquida.⁶⁰ Os complexos pentacoordenados são conhecidos para muitos metais de transição, incluindo $[\text{CuCl}_5]^{3-}$ e $[\text{FeCl}(\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_2)_2]$. Complexos pentacoordenados são mostrados na **Figura 9.29**.

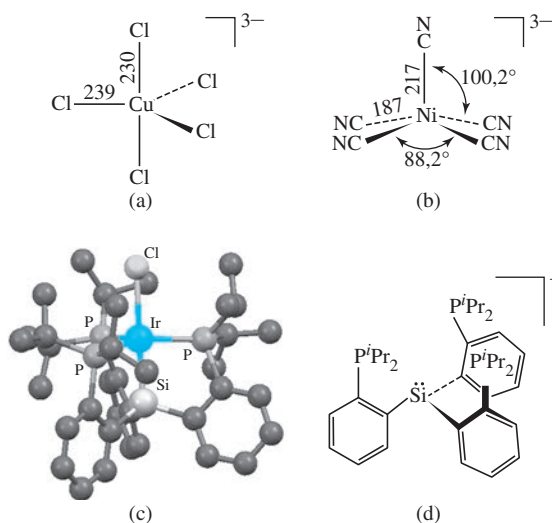


FIGURA 9.29 Complexos com número de coordenação 5. (a) $[\text{CuCl}_5]^{3-}$ ⁽⁶¹⁾. (b) $[\text{Ni}(\text{CN})_6]^{3-}$ ⁽⁶²⁾. (c) $[\text{Si}(\text{o}-\text{C}_6\text{H}_4\text{P}^i\text{Pr}_2)_3]\text{IrCl}^{63}$. (d) O $[\text{Si}(\text{o}-\text{C}_6\text{H}_4\text{P}^i\text{Pr}_2)_3]^-$ tetradentado e ligantes relacionados criam uma bolsa que estabiliza muitos complexos pentacoordenados.

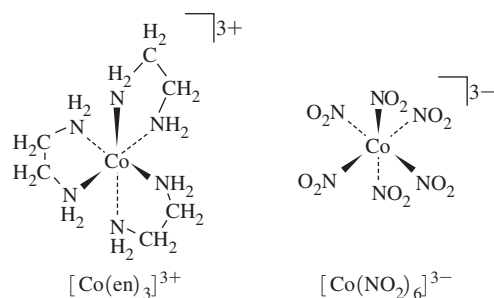


FIGURA 9.30 Complexos com geometria octaédrica.

9.4.4 Número de coordenação 6

Seis é o número de coordenação mais comum. A estrutura mais comum é octaédrica, mas estruturas prismáticas trigonais também são conhecidas. Existem compostos octaédricos de metais de transição de d^0 a d^{10} . Muitos compostos com estruturas octaédricas já foram mostrados como exemplos neste capítulo. Outros incluem tris(etilenodiamina)cobalto(III) quiral, $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ e hexanitrocobaltato(III), $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$, mostrado na **Figura 9.30**.

Para os complexos que não são octaedros regulares, vários tipos de distorção são possíveis. A primeira é o alongamento, onde as ligações para dois ligantes *trans* se alongam, mas as outras quatro ligações metal-ligante dentro de um plano quadrado diminuem de comprimento. Alternativamente, as ligações de dois ligantes *trans* podem diminuir de comprimento, com as outras quatro ligações alongando. Essas distorções, que podem ser conduzidas tanto por efeitos estéricos quanto eletrônicos, resultam em uma forma tetragonal (**Figura 9.31**). Os di-haletos de cromo apresentam alongamento tetragonal no estado sólido; CrF_2 cristalino possui uma estrutura de rutilo distorcido, com quatro distâncias Cr–F de 200 pm e duas de 243 pm, e outros haletos de cromo(II) têm distâncias de ligação semelhantes, mas diferentes estruturas cristalinas.⁶⁴ Uma origem eletrônica para a distorção tetragonal é mostrada na Seção 10.5.



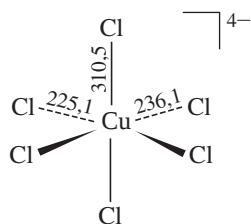
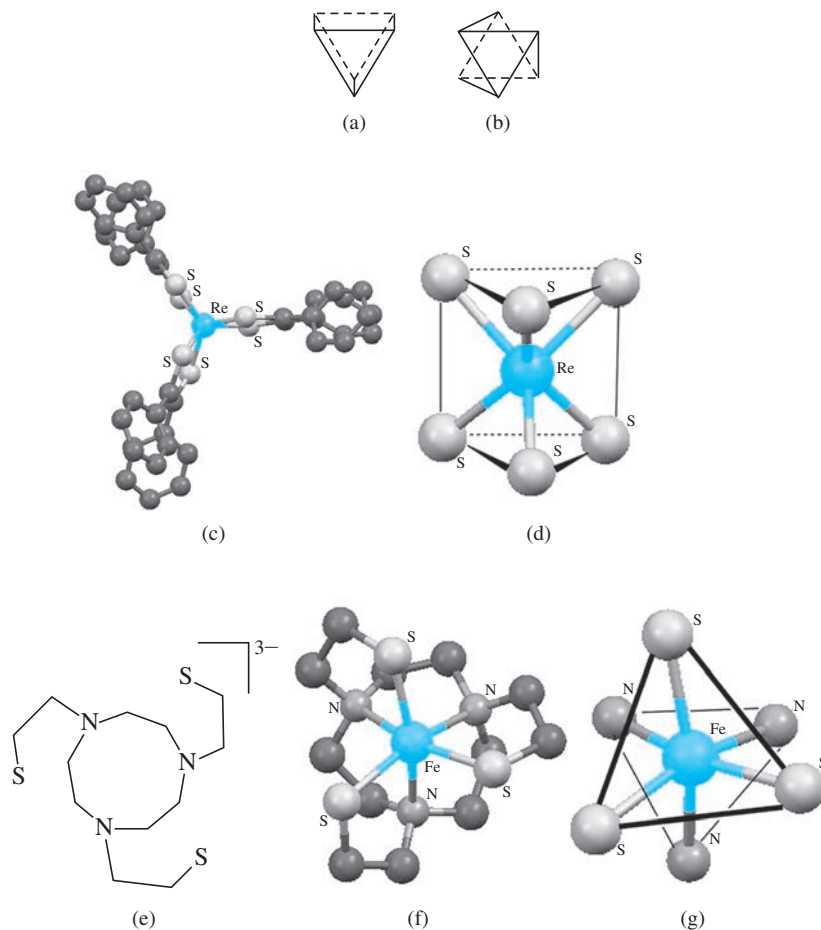
Alongadas Comprimidas

FIGURA 9.31 Distorções tetragonais do octaedro.

Um alongamento ou compressão de um octaedro envolvendo faces trigonais (lembre-se que um octaedro tem oito faces) pode resultar em uma estrutura prismática trigonal ou antiprismática trigonal, com um espectro de possibilidades entre estes extremos, dependendo dos ângulos entre as faces trigonais. Por exemplo, um prisma trigonal (**Figura 9.32(a)**) resulta quando as faces triangulares superior e inferior estão ocultas. Em um antiprisma trigonal, essas duas faces triangulares são escalonados, uma com rotação de 60° em relação a outra (**Figura 9.32(b)**). Muitos complexos prismáticos trigonais têm três ligantes bidentados – por exemplo, uma variedade de ditiolatos, $\text{S}_2\text{C}_2\text{R}_2$ e oxalatos – ligando as faces triangulares superior e inferior. Vale ressaltar que o primeiro composto prismático trigonal a ser caracterizado por cristalografia de raios X (em 1966) foi o ditiolato $\text{Re}(\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{S}_2)_3$; a estrutura desse composto (**Figura 9.32(c)**) foi confirmada com técnicas modernas em 2006.⁶⁵ As estruturas prismáticas trigonais de complexos tais como este podem ser devidas a interações π entre os átomos de enxofre adjacentes nas faces trigonais. Campbell e Harris⁶⁶ resumiram os argumentos para a estabilidade da estrutura prismática trigonal em comparação com a estrutura octaédrica. O 1,4,7-tris(2-mercaptoetil)-1,4,7-triazaciclononano hexadentado (**Figura 9.32(e)**) liga-se ao Fe(III) produzindo uma estrutura antiprismática trigonal (**Figuras 9.32(f) e 9.32(g)**).⁶⁷

Diversos complexos que parecem ser tetracoordenados são mais precisamente descritos como hexacoordenados. Embora $(\text{NH}_4)_2[\text{CuCl}_4]$ seja frequentemente citado como tendo um íon quadrado planar $[\text{CuCl}_4]^{2-}$, os íons no cristal são compactados para que mais dois cloretos estejam acima e abaixo do plano, em distâncias consideravelmente maiores, em uma estrutura octaédrica distorcida. O efeito de Jahn-Teller (Seção 10.5) é responsável por esta distorção. Da mesma forma, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ tem as amônias em um arranjo quadrado-planar, mas cada cobre também está ligado a moléculas de água mais distantes, acima e abaixo do plano.

FIGURA 9.32 (a) Um prisma trigonal. (b) Um antiprisma trigonal. (c) $\text{Re}[\text{S}_2\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$. Essa estrutura é orientada para permitir a visualização dos átomos de enxofre eclipsado que definem os vértices do núcleo prismático trigonal. (d) O núcleo ReS_6 prismático trigonal de $\text{Re}[\text{S}_2\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$. (e) O ligante 1,4,7-tris(2-mercaptoetil)-1,4,7-triazaciclono-nano trianiônico que apoia a geometria antiprismática trigonal. (f) Complexo Fe(III) com o ligante em (e). (g) A face trigonal definida por três átomos de enxofre é escalonada em relação à face trigonal determinada por três átomos de nitrogênio. Os triângulos são de tamanhos diferentes, porque são compostos de átomos diferentes. (Os diagramas das estruturas moleculares foram gerados com dados CIF, com átomos de hidrogênio omitidos para facilitar o entendimento.)



A estrutura do íon hexacoordenado $[\text{CuCl}_6]^{4-}$ em $[\text{tris}(2\text{-aminoetil})\text{aminaH}_4]_2[\text{CuCl}_6]\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ é única.⁶⁸ Existem três distâncias de ligação $\text{Cu}-\text{Cl}$ diferentes em $[\text{CuCl}_6]^{4-}$, em pares *trans* no 225,1, 236,1 e 310,5 pm, resultando em simetria aproximadamente D_{2h} com ângulos de ligação próximos de 90° . As ligações de hidrogênio entre os cloretos e as moléculas de água nesse cristal são parcialmente responsáveis por essas distâncias variáveis, e Cu(II) também exibe uma distorção de Jahn-Teller.

9.4.5 Número de coordenação 7

Três estruturas são possíveis para complexos heptacoordenados: bipirâmide pentagonal, um prisma trigonal encapuzado e um octaedro encapuzado.⁶⁹ Nas formas encapuzadas, o sétimo ligante é adicionado simplesmente a uma face da estrutura do núcleo, com ajustes necessários nos outros ângulos para acomodar o ligante adicional. Todas as três formas são encontradas experimentalmente. A preferência por uma estrutura heptacoordenada específica é impulsionada principalmente pelos requisitos estéricos dos ligantes. Um exemplo de heptacoordenação foi apresentado anteriormente neste capítulo. O complexo ouro – titânio na Figura 9.25(a) apresenta ouro bicoordenado e titânio heptacoordenado. A geometria no titânio foi descrita como aproximadamente prismática trigonal encapuzada, com o átomo de Au encapuzando uma face definida por quatro átomos de carbono ligados ao titânio.³⁹

A geometria pentagonal bipirâmide é exibida no grupo principal e na química de metais de transição. Exemplos incluem IF_7 , $[\text{UO}_2\text{F}_5]^{3-}$, $[\text{NbOF}_6]^{3-}$ e o complexo de ferro (II)⁷⁰ na Figura 9.33(a). Exemplos de estruturas prismáticas trigonais encapuzadas incluem $[\text{NiF}_7]^{2-}$ e $[\text{NbF}_7]^{2-}$ (Figura 9.33(c)) em que o sétimo flúor encapuzava uma face retangular do prisma. Tribromotetracarboniltungstato(II), $[\text{W}(\text{CO})_4\text{Br}_3]^-$ (Figura 9.33(d)), é um complexo octaédrico encapuzado clássico.⁷¹ Um modelo de vanádio(III) nitrogenase, com uma estrutura octaédrica encapuzada aproximada, encontra-se na Figura 9.33(e). O átomo de fósforo encapuzava a face trigonal definida

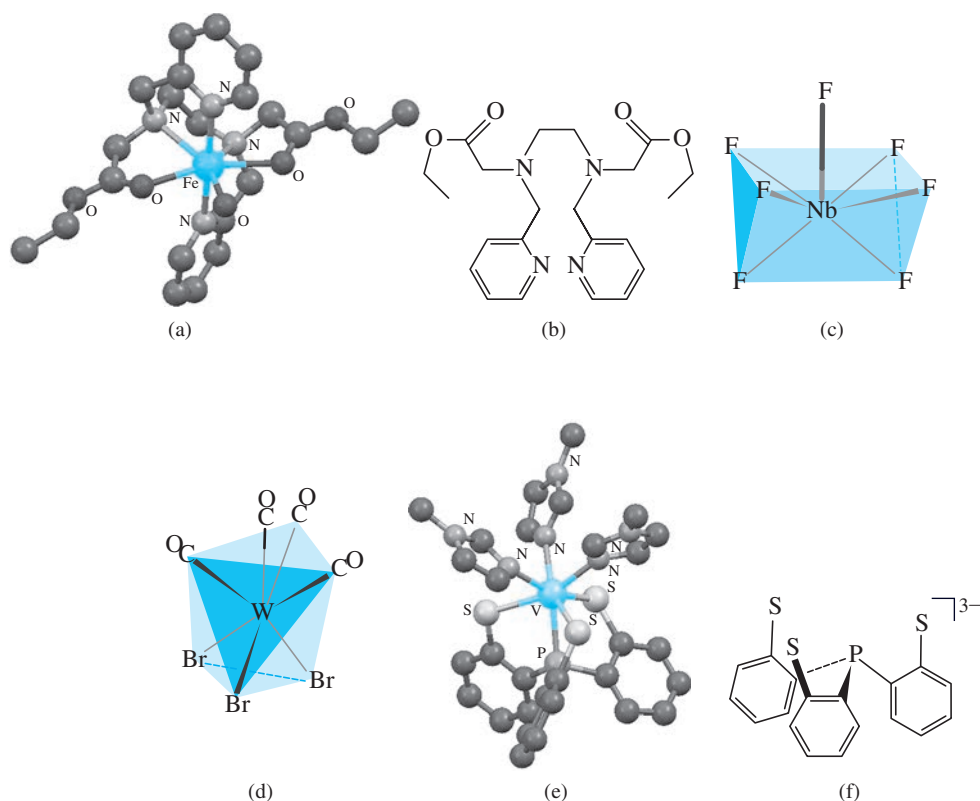


FIGURA 9.33 Número de coordenação 7. (a) Ferro(II) pentagonal bipiramidal aproximado em ferro(II) aqua(*N,N'*-bis(2-piridilmetil)-bis(etilacetato)-1,2-etanodiamina). (b) Ligante hexadentado em (a) complexo (o outro oxigênio é um ligante água). (c) Heptafluoroniobato(V), $[\text{NbF}_7]^{2-}$, um prisma trigonal encapuzado. O F encapuzado está no alto. (d) $[\text{W}(\text{CO})_4\text{Br}_2]^-$, um octaedro encapuzado. (e) Um complexo do triânio de tris(2-tiofenil)fosfina e três ligantes 1-metilimidazol. (f) Ligante tetradentado empregado em (e). (Os desenhos das estruturas moleculares foram criados com dados CIF, com átomos de hidrogênio omitidos para facilitar o entendimento.)

pelos três átomos de enxofre tiolato, e esses átomos de enxofre, com os três átomos doadores de 1-metilimidazol nitrogênio ($\text{CH}_3\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2$) definem aproximadamente um octaedro.⁷² Uma variedade de geometrias heptacoordenadas já foi analisada.⁷³

9.4.6 Número de coordenação 8

Embora um átomo central ou um íon dentro de um complexo onde cada átomo doador definindo o canto de um cubo seria octacoordenado, essa estrutura existe somente em redes iônicas como CsCl e não em espécies moleculares individuais. No entanto, as geometrias octacoordenadas antiprismáticas quadradas e dodecaédricas são comuns.⁷⁴ A octacoordenação é menos comum com metais de transição da primeira fileira, porque um raio atômico ou iônico relativamente maior pode acomodar melhor tantos ligantes.

Um exemplo clássico de geometria antiprismática quadrada é $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$ em estado sólido, que apresenta unidades ZrF_8 antiprismáticas quadradas dispostas no cristal.⁷⁵ Um complexo W(V) antiprismático quadrado recente interessante é $[\text{W}(\text{bipi})(\text{CN})_6]^-$ (Figura 9.34(b)), usado para preparar complexos heterotrimetálicos 3d–4f–5d para aplicações magnéticas.⁷⁶ $[\text{Yb}(\text{NH}_3)_8]^{3+}$ também é antiprismático quadrado.⁷⁷

A estrutura de $\text{Zr}(\text{acac})_2(\text{NO}_3)_2$, octacoordenado, em virtude de ligantes nitrato bidentados, é um complexo dodecaédrico clássico.⁷⁸ A coordenação de dois ligantes tiolato tetradentados como o da Figura 9.33(e), mas com substituintes *orto* trimetilsilil para cada grupo de tiolato, resulta em um ânion dodecaédrico V(V) (Figura 9.34(e)) com um estado fundamental eletrônico interessante.⁷⁹

Outras geometrias de coordenação octacoordenadas únicas são possíveis. $[\text{AmCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ exibe um prisma trigonal de ligantes água com encapuzados por cloreto nas faces trigonais (prismática trigonal biencapuzada). $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$ é melhor descrito como antiprismático quadrado

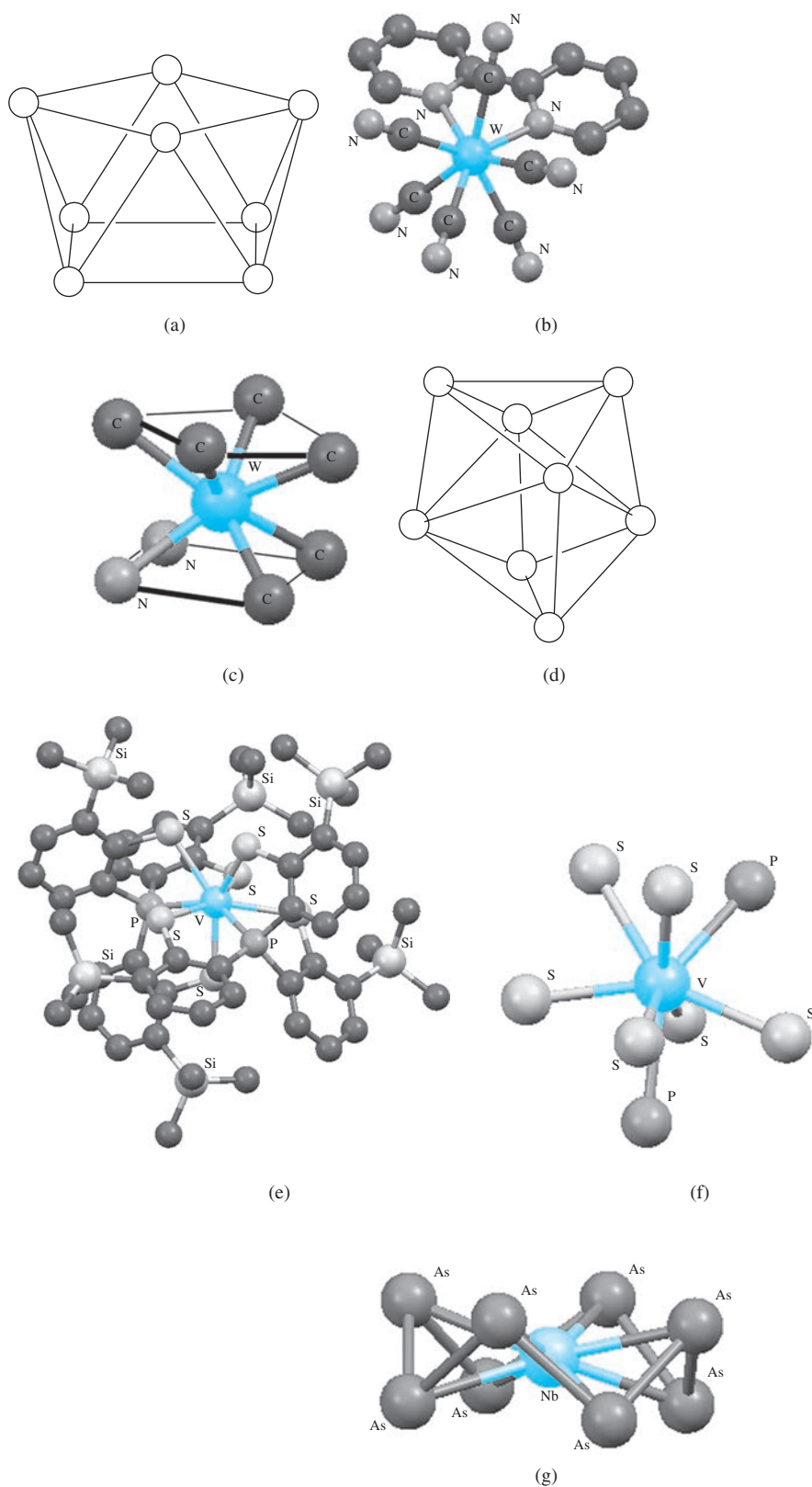


FIGURA 9.34 Número de coordenação 8. (a) Antiprisma quadrado (sem átomo central). (b) $[W(bi)(CN)_6]^-$. (c) Quadrados *trans* escalonados que definem a estrutura antiprismática quadrada aproximada de $[W(bi)(CN)_6]^-$. (d) Dodecaedro trigonal regular (sem átomo central). (e) Um complexo vanádio-tiolato dodecaédrico em alto estado de oxidação. (f) Núcleo dodecaédrico do complexo em (e). (g) $[NbAs_8]^{3-}$. (Os desenhos das estruturas moleculares foram gerados com dados CIF, com átomos de hidrogênio omitidos para facilitar o entendimento.)

comprimido.⁸⁰ A coordenação de As_8 para metais de transição resulta em estruturas “em espiga de milho”, como em $[\text{NbAs}_8]^{3-}$ (Figura 9.34(g)).⁸¹

9.4.7 Números de coordenação maiores

Os números de coordenação são conhecidos até 16.⁸² Muitos exemplos de lantanídeos e actinídeos enecoordenados, átomos com orbitais f energeticamente acessíveis, são conhecidos.⁸³ Complexos de lantanídeos altamente luminescentes enecoordenados, incluindo aqueles contendo európio (exemplo na Figura 9.35(a)), são de interesse atual.⁸⁴ A geometria prismática trigonal triencapuzada levemente distorcida sobre o európio enecoordenados no complexo da Figura 9.35(a) é mostrada explicitamente na Figura 9.35(b). A geometria prismática trigonal triencapuzada do nona-hidridorenato clássico, $[\text{ReH}_9]^{2-}$ (Figura 9.35(c)), originalmente determinada em 1964 por cristalografia de raios X,⁸⁵ foi confirmada por difração de nêutrons em 1999.⁸⁶ $[\text{La}(\text{NH}_3)_9]^{3+}$ (Figura 9.35(d)) tem uma estrutura antiprismática quadrada encapuzada.⁸⁷ Acredita-se que o novo $[\text{Mo}(\text{ZnCH}_3)_9(\text{ZnC}_5\text{Me}_5)_3]$ (Figura 9.35(e)) tenha propriedades de um composto de coordenação, com um centro Mo hidridizado sd^5 dodecaordenado e um *cluster* (Capítulo 15), com ligação Zn—Zn.⁸⁸

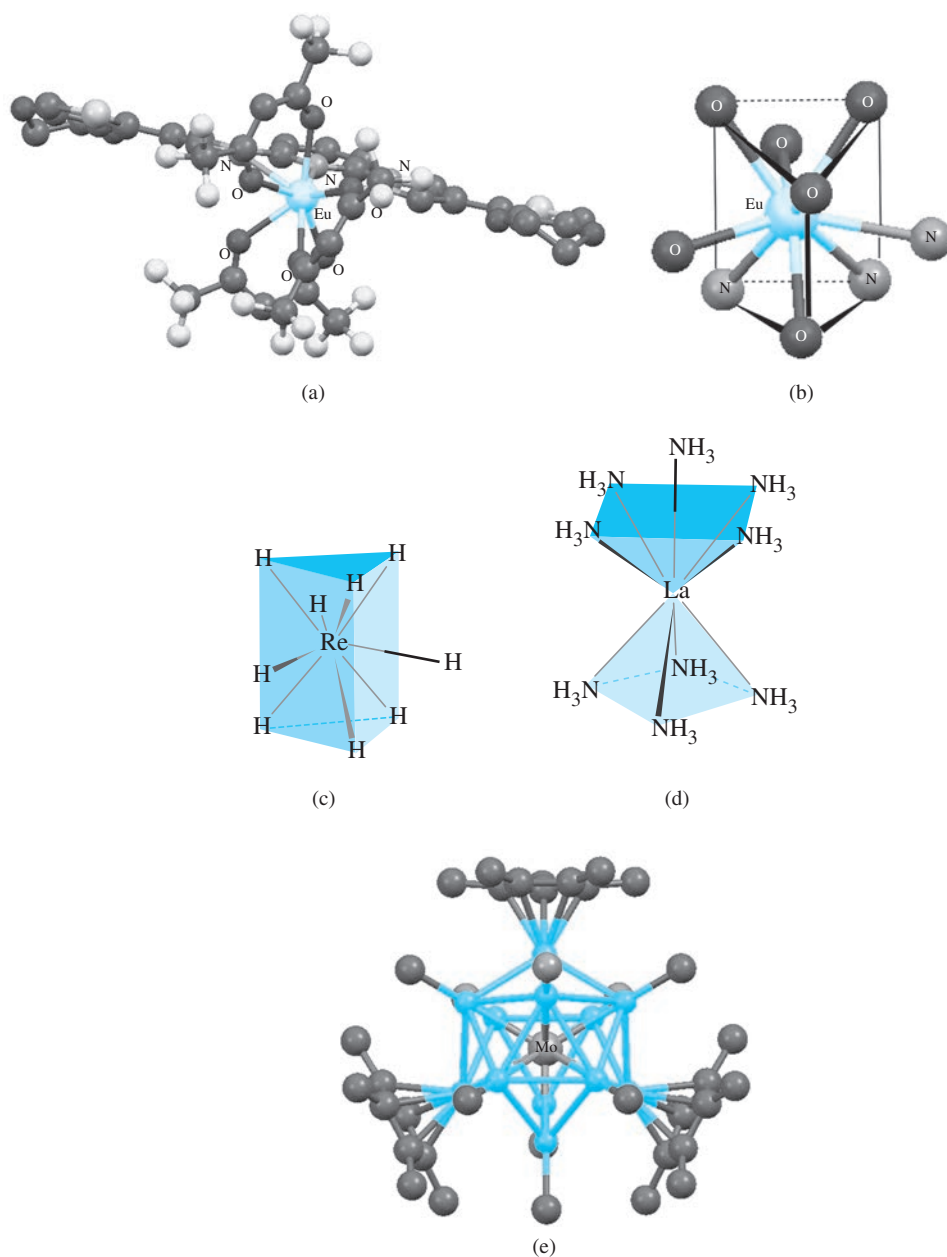


FIGURA 9.35 Complexos com números de coordenação maiores. (a) Um complexo de Eu(III) énea-coordenado. (b) O núcleo Eu do complexo em (a) é descrito como um prisma trigonal triencapuzado distorcido. (c) Nonaídrídorenato, $[\text{ReH}_9]^{2-}$. (d) $[\text{La}(\text{NH}_3)_9]^{3+}$, antiprismática quadrada encapuzada. (e) Doze ligantes coordenando um centro Mo em $[\text{Mo}(\text{ZnCH}_3)_9(\text{ZnC}_5\text{Me}_5)_3]$. Os átomos de zinco são azuis. (Os desenhos das estruturas moleculares foram gerados com dados CIF, com átomos de hidrogênio omitidos para facilitar o entendimento.)

9.5 Estruturas de coordenação

Neste ponto, os compostos de coordenação que são entidades individuais que se unem no estado sólido e existem como unidades separadas em solução têm sido nosso foco. Uma área florescendo na química inorgânica é a síntese e a aplicação de substâncias em que ligantes agem como pontes para criar estruturas estendidas no estado sólido.

Zeólitas (Capítulo 7) são estruturas tridimensionais porosas de aluminossilicato usadas na troca iônica e catálise. A evolução mais recente de materiais porosos inorgânicos é representada pela construção de **polímeros de coordenação** cristalina ou amorfa, nos quais compostos de coordenação estão ligados por meio de ligantes em matrizes infinitas. Estes polímeros podem ser cadeias “unidimensionais”, com ligações lineares ou em ziguezague, ou podem ser bi ou tridimensionais. O leque de possibilidades é muito amplo. Vamos nos concentrar nas estruturas em que os compostos de coordenação estão ligados por meio de íons e moléculas orgânicas ou por meio de grupos doadores em ligantes.

Estruturas metal-orgânicos (EMOs) são estruturas tridimensionais estendidas, na qual íons ou *clusters* metálicos estão ligados através de moléculas orgânicas que possuem dois ou mais sítios pelos quais as ligações podem ser formadas. Ao contrário dos polímeros de coordenação, EMOs são exclusivamente cristalinas. As marcas características das EMOs são suas áreas de superfície extremamente grandes, o tamanho do poro sintonizável e propriedades da superfície interna ajustáveis.⁸⁹ Os grupos funcionais que se ligam a metais ou *clusters* metálicos dentro das EMOs são moléculas ou íons que possuem dois ou mais sítios básicos de Lewis (por exemplo, carboxilatos, triazolatos, tetrazolatos,⁹⁰ e pirazolatos⁹¹ [Figura 9.36]).

A construção das estruturas que exibem propriedades e arranjos desejados envolve a montagem criteriosa de tais “blocos constituintes”.⁹² A Figura 9.37 mostra os blocos constituintes de um polie-

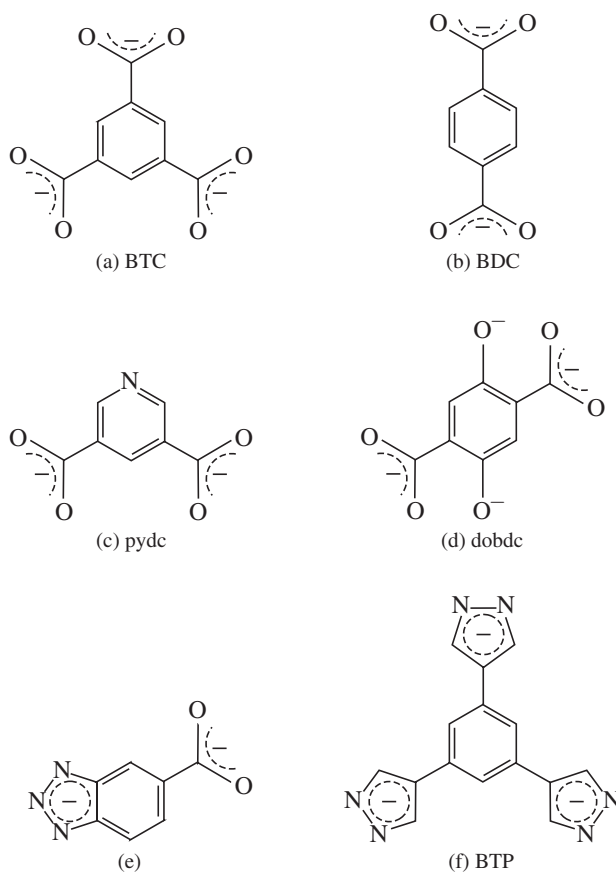


FIGURA 9.36 Exemplos de grupos ligantes em estruturas metal-orgânicas. (a) 1,3,5-benzenotricarboxilato. (b) 1,4-benzenodicarboxilato. (c) 3,5-piridinodicarboxilato. (d) 1,4-dióxido-2,5-benzenodicarboxilato. (e) 5-carboxilato-benzo[1,2,3]triazolato. (f) 1,3,5-tris(pirazol-4-il) benzeno.

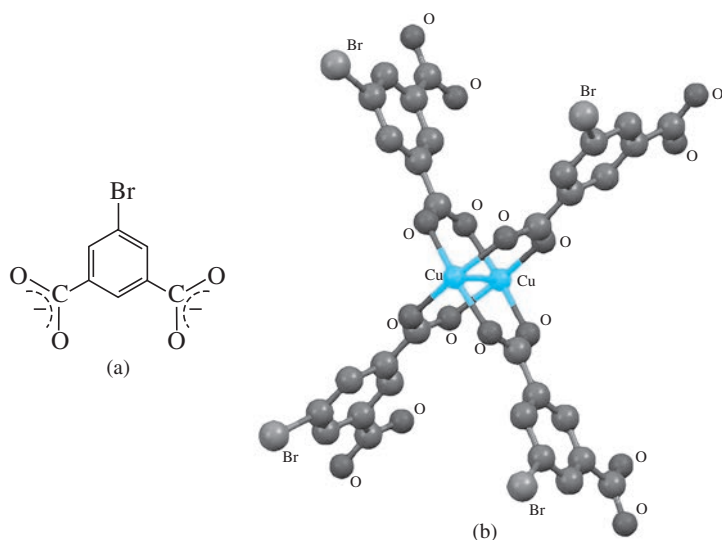


FIGURA 9.37 (a) 5-bromo-1,3-benzenodicarboxilato. (b) Pares de íons Cu^{2+} em pontes formando 5-bromo-1,3-benzenodicarboxilato em uma estrutura em “roda d’água”. (Estrutura molecular gerada com dados CIF, com átomos de hidrogênio omitidos para facilitar o entendimento.)

dro metal-orgânico (PMO), composto de 5-bromo-1,3-benzenodicarboxilato (Figura 9.37(a)) e cobre(II). Especificamente, este bloco constituinte contém pares de íons de cobre(II) em ponte pelas unidades dicarboxilato “em roda d’água” (Figura 9.37(b)). A estrutura de poliedro metal-orgânico tem doze dessas unidades e uma estrutura geral de um grande rombicuboctaedro (**Figura 9.38(a)**) com um vazio esférico (Figura 9.38(b)) com um diâmetro médio de 1,38 nm.⁹³ Embora essa estrutura PMO seja complexa, sua síntese é relativamente simples e usa $\text{Cu}(\text{acac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e ácido 5-bromo-1,3-benzenodicarboxílico.⁹³

Uma das estruturas metal-orgânicas mais extensivamente exploradas é EMO-5.⁹⁴ Essa EMO exibe *clusters* tetraédricos $[\text{Zn}_4\text{O}]^{6+}$ que estão ligados por grupos BDC (Figura 9.36(b)). A **Figura 9.39(a)** mostra um cluster $[\text{Zn}_4\text{O}]^{6+}$ que compreende um bloco constituinte de EMO-5 e a Figura 9.39(b) mostra como estas unidades e BDC se organizam na estrutura cristalina metal-orgânica para formar canais (poros).

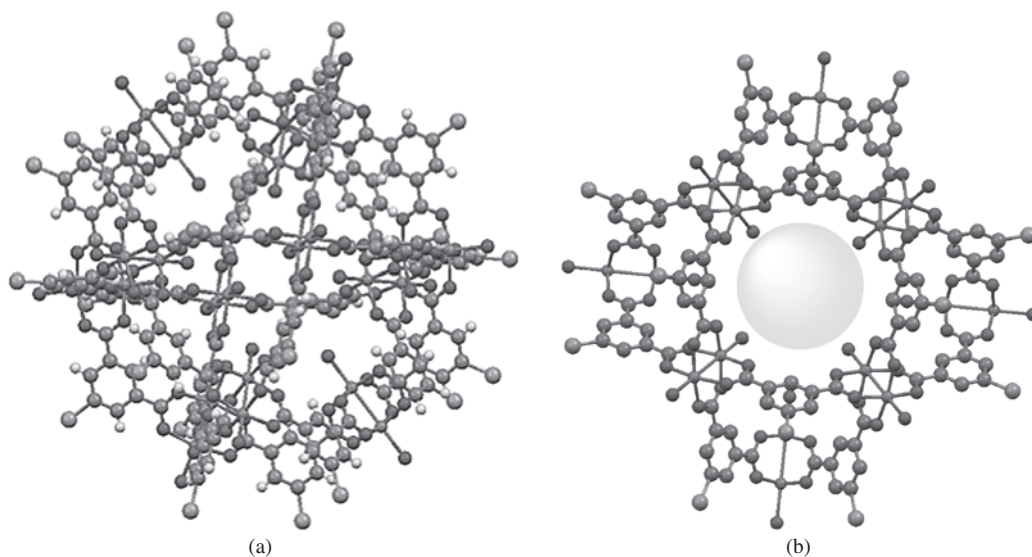


FIGURA 9.38 Estrutura cristalina de poliedro metal-orgânico composto de $\text{Cu}(\text{II})$ e 5-bromo-1,3-benzenodicarboxilato. (b) Perspectiva alternativa para mostrar a cavidade esférica. A esfera mostrada está em menor escala do que o vazio real. (Estruturas geradas a partir de dados CIF.)

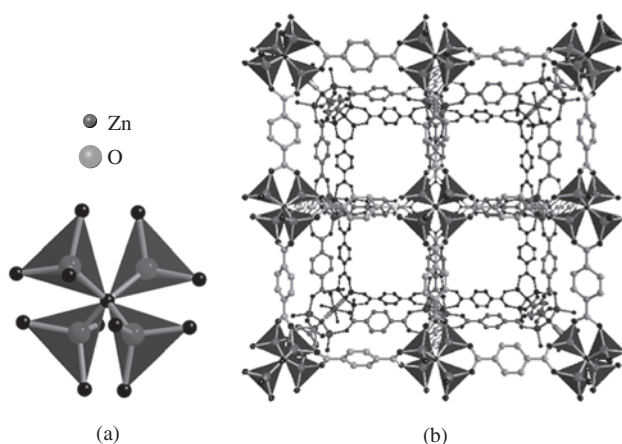


FIGURA 9.39 (a) Bloco constitutivo de *cluster* $[Zn_4O]^{6+}$ que compreende EMO-5.^{IX} (b) Estrutura cristalina de EMO-5. (Estruturas geradas a partir de dados CIF.)

O ligante *dobdc* (Figura 9.36(d)) mostra versatilidade notável para as estruturas metal-orgânicas. EMOs de fórmula geral $M_2(dobdc)$ ($M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn$) foram preparadas. As propriedades físicas e químicas das EMOs $M_2(dobdc)$ são fortemente influenciadas pelo íon metálico específico incorporado. A Figura 9.40 mostra uma perspectiva bi e tridimensional dos poros formados por Zn- EMO-74 ($Zn_2(dobdc)$).⁹⁵

Um sistema de classificação detalhada das redes foi concebido usando códigos de três letras para descrever as topologias, por exemplo, **dia** para redes com base na estrutura do diamante, **cup** para cúbica primitiva, **ccc** para cúbica de corpo centrado e assim por diante.⁹⁶

Os compostos de coordenação com os grupos doadores anexados a seus ligantes, designados **metaloligantes** também podem ser usados como blocos constituintes nas EMOs.⁹⁷ Esses complexos, em essência, estão agindo como ligantes por si mesmos. Por exemplo, o complexo

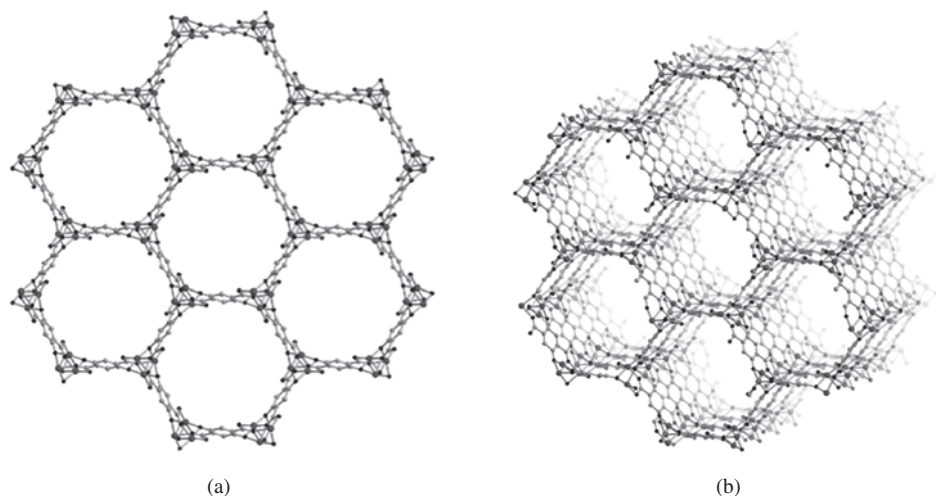


FIGURA 9.40 (a) A estrutura metal-orgânica forma uma cavidade em Zn-EMO-74. (b) Perspectiva em camadas dos poros internos de Zn-EMO-74. (Estruturas geradas a partir de dados CIF.)

^{IX} O esquema de identificação de EMO-X foi desenvolvido pela O.M. Yaghi. A magnitude do X indica mais ou menos a ordem em que essas estruturas metal-orgânicas originalmente foram sintetizadas.

de coordenação $[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$ (ox = oxalato, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) tem pares de elétrons em seus seis átomos oxigênio externos que podem formar ligações por meio de interações doador-aceptor para íons metálicos e servir como um metaloligante na formação de estruturas bidimensionais volumosas.⁹⁸ Dependendo do número e da orientação dos sítios de ligação disponível nos metaloligantes, polímeros de coordenação bidimensional e redes tridimensionais com canais estendidos através deles também podem ser formados. Um exemplo de um vinculador e um polímero de coordenação é mostrado na **Figura 9.41**.⁹⁹

Procedimentos para desenvolver as estruturas de coordenação, por meio de um processo chamado muitas vezes de síntese modular, com as especificações desejadas, progrediram rapidamente em direção à formação de estruturas robustas que têm poros muito volumosos e com grandes áreas de superfície, estruturas que podem ser trabalhadas para atender a necessidades específicas. Áreas de interesse e as aplicações potenciais¹⁰⁰ incluem troca iônica, armazenamento e transporte de gases (mais notavelmente, metano, hidrogênio e acetileno¹⁰¹), captura de dióxido de carbono, detecção molecular, administração de medicamentos, exames de imagem médicos e o desenvolvimento de estruturas porosas quirais para realizar separações quirais e agir como catalisadores quirais.

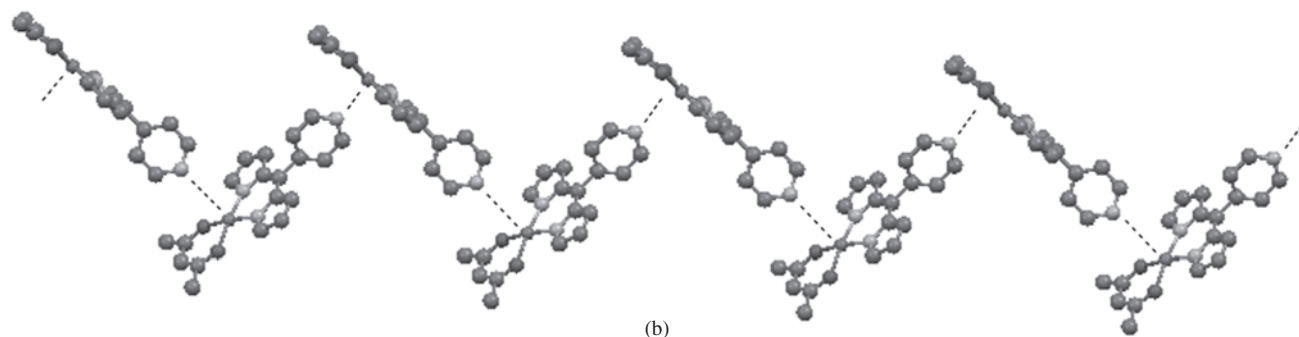
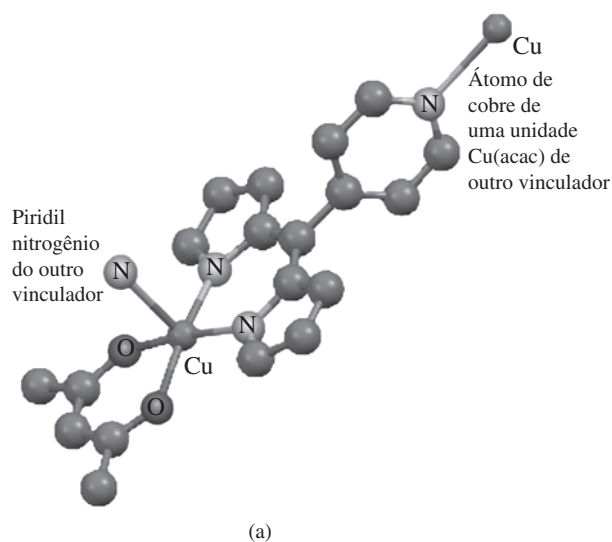


FIGURA 9.41 Cadeia unidimensional. (a) vinculador Cu(II). (b) A porção da cadeia no interior do estado sólido. (Os diagramas da estrutura molecular foram gerados com dados CIF, com átomos de hidrogênio omitidos para facilitar o entendimento.)

Referências

1. C. W. Blomstrand, *Berichte*, **1871**, 4, 40; traduzido por G. B. Kauffman, *Classics in Coordination Chemistry*, Part 2, Dover, New York, 1976, pp. 75–93.
2. S. M. Jørgensen, *Z. Anorg. Chem.*, **1899**, 19, 109; traduzido por G. B. Kauffman, *Classics in Coordination Chemistry*, Part 2, pp. 94–164.
3. A. Werner, *Z. Anorg. Chem.*, **1893**, 3, 267; *Berichte*, **1907**, 40, 4817; **1911**, 44, 1887; **1914**, 47, 3087; A. Werner, A. Miolati, *Z. Phys. Chem.*, **1893**, 12, 35; **1894**, 14, 506; todos traduzidos por G. B. Kauffman, *Classics in Coordination Chemistry*, Part 1, New York, 1968.
4. L. Pauling, *J. Chem. Soc.*, **1948**, 1461; *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd ed., Cornell University Press, Ithaca, NY, 1960, pp. 145–182.
5. J. S. Griffith, L. E. Orgel, *Q. Rev. Chem. Soc.*, **1957**, XI, 381.
6. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, pp. 145–182.
7. Griffith e Orgel, op. cit.; L. E. Orgel, *An Introduction to Transition-Metal Chemistry*, Methuen, London, 1960.
8. H. Bethe, *Ann. Phys.*, **1929**, 3, 133.
9. J. H. Van Vleck, *Phys. Rev.*, **1932**, 41, 208.
10. J. H. Van Vleck, *J. Chem. Phys.*, **1935**, 3, 807.
11. T. E. Sloan, “Nomenclature of Coordination Compounds,” in G. Wilkinson, R. D. Gillard, and J. A. McCleverty, eds., *Comprehensive Coordination Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1987, Vol. 1, pp. 109–134; G. J. Leigh, ed., International Union of Pure and Applied Chemistry, *Nomenclature of Inorganic Chemistry: Recommendations 1990*, Blackwell Scientific Publications, Cambridge, MA, 1990; J. A. McCleverty e N. G. Connelly, eds., International Union of Pure and Applied Chemistry, *Nomenclature of Inorganic Chemistry II: Recommendations 2000*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 2001.
12. J. C. Bailar, Jr., *J. Chem. Educ.*, **1957**, 34, 334; S. A. Meyper, *J. Chem. Educ.*, **1957**, 34, 623.
13. S. Pevac, G. Crundwell, *J. Chem. Educ.*, **2000**, 77, 1358; I. Baraldi, D. Vanossi, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **1999**, 40, 386.
14. W. E. Bennett, *Inorg. Chem.*, **1969**, 8, 1325; B. A. Kennedy, D. A. MacQuarrie, C. H. Brubaker, Jr., *Inorg. Chem.*, **1964**, 3, 265 e outros desenvolveram programas de computador para calcular o número de isômeros para combinações de ligantes diferentes.
15. E. J. Corey, J. C. Bailar, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **1959**, 81, 2620.
16. J. K. Beattie, *Acc. Chem. Res.*, **1971**, 4, 253.
17. A. Rodríguez-Rodríguez, D. Esteban-Gómez, A. de Blas, T. Rodríguez-Blas, M. Fekete, M. Botta, R. Tripier, C. Platas-Iglesias, *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 2509.
18. S. Chen, S. A. Pullarkat, Y. Li, P.-H. Leung, *Organometallics*, **2011**, 30, 1530.
19. R. S. Cahn, C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.*, **1951**, 612; Cahn, Ingold, V. Prelog, *Experientia*, **1956**, 12, 81.
20. B. Brewer, N. R. Brooks, S. Abdul-Halim, A. G. Sykes, *J. Chem. Cryst.*, **2003**, 33, 651.
21. G. Aullón, G. Esquiús, A. Lledós, F. Maseras, J. Pons, J. Ros, *Organometallics*, **2004**, 23, 5530.
22. W. R. Browne, C. M. O'Connor, H. G. Hughes, R. Hage, O. Walter, M. Doering, J. F. Gallagher, J. G. Vos, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 4048.
23. J. L. Burmeister, R. L. Hassel, R. J. Phelen, *Inorg. Chem.*, **1971**, 10, 2032; J. E. Huheey, S. O. Grim, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **1974**, 10, 973.
24. S. Ghosh, G. K. Chaitanya, K. Bhanuprakash, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, P. Y. Reddy, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 7600.
25. T. P. Brewster, W. Ding, N. D. Schley, N. Hazari, V. S. Batista, R. H. Crabtree, *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 11938.
26. B. Adell, *Z. Anorg. Chem.*, **1944**, 252, 277.
27. R. K. Murmann, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.*, **1956**, 78, 4886.
28. F. Basolo, *Coord. Chem. Rev.*, **1968**, 3, 213.
29. R. D. Gillard, D. J. Shepherd, D. A. Tarr, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1976**, 594.
30. G.-C. Ou, L. Jiang, X.-L. Feng, T.-B. Lu, *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 2710.
31. J. C. Bailar, ed., *Chemistry of the Coordination Compounds*, Reinhold Publishing, New York, **1956**, pp. 334–335, cita vários exemplos, especificamente $[\text{Fe}(\text{en})_3]^{2+}$ (Dwyer), $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ (King) e $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ (Jonassen, Bailar e Huffmann).
32. F. Pointillart, C. Train, M. Gruselle, F. Villain, H. W. Schmalle, D. Talbot, P. Gredin, S. Decurtins, M. Verdaguer, *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 832.
33. C. Train, R. Gheorghe, V. Krstic, L.-M. Chamoreau, N. S. Ovanesyan, G. L. J. A. Rikken, M. Gruselle, M. Verdaguer, *Nature Mat.*, **2008**, 7, 729.
34. Z.-H. Zhou, H. Zhao, K.-R. Tsai, *J. Inorg. Biochem.*, **2004**, 98, 1787.
35. R. D. Gillard, “Optical Rotatory Dispersion and Circular Dichroism,” in H. A. O. Hill e P. Day, eds., *Physical Methods in Advanced Inorganic Chemistry*, Wiley InterScience, New York, 1968, pp. 183–185; C. J. Hawkins, *Absolute Configuration of Metal Complexes*, Wiley InterScience, New York, 1971, p. 156.
36. M. Niemeyer, P. P. Power, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1998**, 37, 1277; S. T. Haubrich, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 2202.
37. H. V. Rasika Dias, S. Singh, T. R. Cundari, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2005**, 44, 4907.
38. A. Haaland, K.-G. Martinsen, H. V. Volden, W. Kaim, E. Waldhör, W. Uhl, U. Schütz, *Organometallics*, **1996**, 15, 1146.
39. P. J. Fischer, V. G. Young, Jr., J. E. Ellis, *Chem. Commun.*, **1997**, 1249.
40. P. P. Power, *J. Organomet. Chem.*, **2004**, 689, 3904.
41. H. Chen, R. A. Bartlett, H. V. R. Dias, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 4338.
42. P. P. Power, *Chem. Rev.*, **2012**, 112, 3482. D. L. Kays, *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 769.
43. Y. Cheng, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, M. Zhou, *Chem. Commun.*, **2005**, 752.
44. H. Lei, J.-D. Guo, J. C. Fettingner, S. Nagase, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 17399.
45. F. Klanberg, E. L. Muetterties, L. J. Guggenberger, *Inorg. Chem.*, **1968**, 7, 2273.
46. N. C. Baenziger, K. M. Dittmore, J. R. Doyle, *Inorg. Chem.*, **1974**, 13, 805.
47. C. C. Cummins, *Prog. Inorg. Chem.*, **1998**, 47, 885.
48. D. C. Bradley, M. B. Hursthouse, P. F. Rodesiler, *Chem. Commun.*, **1969**, 14.
49. (a) P. L. Holland, *Acc. Chem. Res.*, **2008**, 41, 905. (b) P. L. Holland, *Can. J. Chem.*, **2005**, 83, 296.
50. J. M. Smith, A. R. Sadique, T. R. Cundari, K. R. Rodgers, G. Lukat-Rodgers, R. J. Lachicotte, C. J. Flaschenriem, J. Vela, P. L. Holland, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 756.
51. P. L. Holland, T. R. Cundari, L. L. Perez, N. A. Eckert, R. J. Lachicotte, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 14416.
52. K. Pang, Y. Rong, G. Parkin, *Polyhedron*, **2010**, 29, 1881.
53. M. C. Favas, D. L. Kepert, *Prog. Inorg. Chem.*, **1980**, 27, 325.
54. J. G. Meinick, K. Yurkerwich, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 647.

55. B. T. Kilbourn, H. M. Powell, J. A. C. Darbyshire, *Proc. Chem. Soc.*, **1963**, 207.
56. O. V. Ozerov, C. Guo, L. Fan, B. M. Foxman, *Organometallics*, **2004**, 23, 5573.
57. D. Morales-Morales e C. M. Jensen (eds.), *The Chemistry of Pincer Compounds*, 2007, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands.
58. K. O. Christe, E. C. Curtis, D. A. Dixon, H. P. Mercier, J. C. P. Sanders, G. J. Schrobilgen *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 3351.
59. K. O. Christe, W. W. Wilson, G. W. Drake, D. A. Dixon, J. A. Boatz, R. Z. Gnann, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 4711.
60. M. Valli, S. Matsuo, H. Wakita, Y. Yamaguchi, M. Nomura, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 5642.
61. K. N. Raymond, D. W. Meek, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.*, **1968**, 7, 111.
62. K. N. Raymond, P. W. R. Corfield, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.*, **1968**, 7, 1362.
63. M. T. Whited, N. P. Mankad, Y. Lee, P. F. Oblad, J. C. Peters, *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 2507.
64. A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5th ed., Oxford University Press, Oxford, 1984, p. 413.
65. R. Eisenberg, W. W. Brennessel, *Acta. Cryst.*, **2006**, C62, m464.
66. S. Campbell, S. Harris, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 3285.
67. J. Notni, K. Pohle, J. A. Peters, H. Görls, C. Platas-Iglesias, *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 3257.
68. M. Wei, R. D. Willett, K. W. Hipps, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 5300.
69. D. L. Kepert, *Prog. Inorg. Chem.*, **1979**, 25, 41.
70. Q. Zhang, J. D. Gorden, R. J. Beyers, C. R. Goldsmith, *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 9365.
71. M. G. B. Drew, A. P. Wolters, *Chem. Commun.*, **1972**, 457.
72. S. Ye, F. Neese, A. Ozarowski, D. Smirnov, J. Krzystek, J. Telser, J.-H. Liao, C.-H. Hung, W.-C. Chu, Y.-F. Tsai, R.-C. Wang, K.-Y. Chen, H.-F. Hsu, *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 977.
73. D. Casanova, P. Alemany, J. M. Bofill, S. Alvarez, *Chem. Eur. J.*, **2003**, 9, 1281. Z. Lin, I. Bytheway, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 594.
74. D. L. Kepert, *Prog. Inorg. Chem.*, **1978**, 24, 179.
75. J. H. Burns, R. D. Ellison, H. A. Levy, *Acta Cryst.*, **1968**, B24, 230.
76. M.-G. Alexandru, D. Visinescu, A. M. Madalan, F. Lloret, M. Julve, M. Andruh, *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 4906.
77. D. M. Young, G. L. Schimek, J. W. Kolis, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 7620.
78. V. W. Day, R. C. Fay, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 5136.
79. Y.-H. Chang, C.-L. Su, R.-R. Wu, J.-H. Liao, Y.-H. Liu, H.-F. Hsu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 5708.
80. W. Meske, D. Babel, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, **1999**, 54, 117.
81. B. Kesanli, J. Fetting, B. Scott, B. Eichhorn, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 3840.
82. A. Ruiz-Martínez, S. Alvarez, *Chem. Eur. J.*, **2009**, 15, 7470. M. C. Favas, D. L. Kepert, *Prog. Inorg. Chem.*, **1981**, 28, 309.
83. T. Harada, H. Tsumatori, K. Nishiyama, J. Yuasa, Y. Hasegawa, T. Kawai, *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 6476. A. Figuerola, J. Ribas, M. Llunell, D. Casanova, M. Maestro, S. Alvarez, C. Diaz, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 6939.
84. J. M. Stanley, X. Zhu, X. Yang, B. J. Holliday, *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 2035.
85. S. C. Abrahams, A. P. Ginsberg, K. Knox, *Inorg. Chem.*, **1964**, 3, 558.
86. W. Bronger, L. à Brassard, P. Müller, B. Lebech, Th. Schultz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1999**, 625, 1143.
87. D. M. Young, G. L. Schimek, J. W. Kolis, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 7620.
88. T. Cadenbach, T. Bollermann, C. Gemel, I. Fernandez, M. von Hopffgarten, G. Frenking, R. A. Fischer, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2008**, 47, 9150.
89. H.-C. Zhou, J. R. Long, O. M. Yaghi, *Chem. Rev.*, **2012**, 112, 673.
90. G. Aromí, L. A. Barrios, O. Roubeau, P. Gamez, *Coord. Chem. Rev.*, **2011**, 255, 485. A. Phan, C. J. Doonan, F. J. Uribe-Romo, C. B. Knobler, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.*, **2010**, 43, 58.
91. V. Colombo, S. Galli, H. J. Choi, G. D. Han, A. Maspero, G. Palmisano, N. Masciocchi, J. R. Long, *Chem. Sci.*, **2011**, 2, 1311.
92. O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature*, **2003**, 423, 705.
93. H. Furukawa, J. Kim, N. W. Ockwig, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 11650.
94. M. Eddaoudi, H. Li, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 1391. S. S. Kaye, A. Dailly, O. M. Yaghi, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 14176. L. Hailian, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature*, **1999**, 402, 276.
95. N. L. Rosi, J. Kim, M. Eddaoudi, B. Chen, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 1504.
96. N. W. Ockwig, O. Delgado-Friedrichs, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.*, **2005**, 38, 176. Informações complementares nesta referência trazem ilustrações de redes baseadas nos números de coordenação 3 a 6.
97. S. J. Garibay, J. R. Stork, S. M. Cohen, *Prog. Inorg. Chem.*, **2009**, 56, 335.
98. R. P. Farrell, T. W. Hambley, P. A. Lay, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 757.
99. S. R. Halper, M. R. Malachowski, H. M. Delaney e S. M. Cohen, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 1242.
100. K. Sumida, D. L. Rogow, J. A. Mason, T. M. McDonald, E. R. Bloch, Z. R. Herm, T.-H. Bae, J. R. Long, *Chem. Rev.*, **2012**, 112, 724. J.-R. Li, R. J. Kuppler, H.-C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 1477. R. E. Morris, P. S. Wheatley, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2008**, 47, 4966. S. Kitagawa, R. Kitaura, S.-I. Noro, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2004**, 43, 2334. G. Férey, *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, 37, 191. J. Y. Lee, O. K. Farha, J. Roberts, K. A. Scheidt, S. T. Nguyen, J. T. Hupp, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 1450. L. J. Murray, M. Dincă, J. R. Long, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 1294. D. Farrusseng, S. Aguado, C. Pinel, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2009**, 48, 7502. A. Corma, H. García, F. X. Llabrés i Xamena, *Chem. Rev.*, **2010**, 110, 4606.
101. R. B. Getman, Y.-S. Bae, C. E. Wilmer, R. Q. Snurr, *Chem. Rev.*, **2012**, 112, 703.

Referências gerais

Os documentos oficiais sobre a nomenclatura da IUPAC são G. J. Leigh, editor, *Nomenclature of Inorganic Chemistry*, Blackwell Scientific Publications, Oxford, England, 1990 and J. A. McCleverty e N. G. Connelly, editors, *IUPAC, Nomenclature of Inorganic Chemistry II: Recommendations 2000*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 2001. A melhor referência única de estruturas geométricas e isômeros é G. Wilkinson, R. D. Gillard e J. A. McCleverty, editors, *Comprehensive Coordination Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1987.

Os comentários citados nas seções individuais também são abrangentes. Uma referência recente útil sobre polímeros de coordenação, estruturas metais-orgânicas e tópicos relacionados é S. R. Batten, S. M. Neville e D. R. Turner, *Coordination Polymers*, RSC Publishing, Cambridge, UK, 2009. *Chemical Reviews*, **2012**, volume 112. O exemplar 2 é dedicado às Estruturas Metalorgânicas. Dalton transações, 2012. O exemplar 14 dedica-se à coordenação química do estado sólido.

Problemas

9.1 Examinando a simetria, determine se qualquer uma das quatro primeiras estruturas propostas para complexos hexacoordenados na Figura 9.3 mostraria atividade ótica.

9.2 Dê os nomes químicos para as seguintes fórmulas:

- $[\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{CH}_3\text{NC})_4]$
- $\text{Rb}[\text{AgF}_4]$
- $[\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$ (dois isômeros)
- $[\text{Co}(\text{N}_3)(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$
- $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2][\text{BF}_4]$

9.3 Dê os nomes químicos para as seguintes fórmulas:

- $[\text{V}(\text{C}_2\text{O}_3)_3]^{3-}$
- $\text{Na}[\text{AlCl}_4]$
- $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{CO}_3)]\text{Cl}$
- $[\text{Ni}(\text{bipi})_3](\text{NO}_3)_2$
- $\text{Mo}(\text{CO})_6$

9.4 Dê os nomes químicos para as seguintes fórmulas:

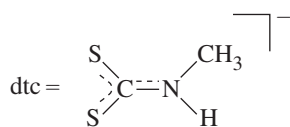
- $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
- $[\text{PtCl}_4]^{2-}$
- $\text{Fe}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_3$
- $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$
- $[\text{ReH}_9]^{2-}$

9.5 Nomeie todos os complexos do Problema 9.12, omitindo as denominações dos isômeros.

9.6 Nomeie todos os complexos do Problema 9.19, omitindo as denominações dos isômeros.

9.7 Mostre as estruturas das seguintes moléculas:

- Íon bis(en)Co(III)- μ -amido- μ -hidroxobis(en)Co(III)
- DiaquadiiododinitritoPd(IV), todos os isômeros
- $\text{Fe}(\text{dtc})_3$, todos os isômeros



9.8 Mostre as estruturas das seguintes moléculas:

- Cloreto de triaminoaquadichlorocobalto(III), todos os isômeros
- Íon μ -oxo-bis[pentaaminocromo(III)]
- Diaquabis(oxalato)manganato(III) de potássio

9.9 Mostre as estruturas das seguintes moléculas:

- cis-diaminobromocloroplatina(II)
- Diaquadi-iododinitritopaládio(IV), todos ligantes *trans*
- Tri- μ -carbonilbis(tricarbonilferro[0])

9.10 A glicina tem a estrutura $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$. Ela pode perder um próton do grupo carboxila e formar anéis quelatos ligados através de ambos os N e um dos átomos de O. Desenhe as estruturas para todos os possíveis isômeros de tris(glicinato) cobalto(III).

9.11 Faça o esboço das estruturas de todos os isômeros de $\text{M}(\text{AB})_3$, em que AB seja um ligante bidentado e assimétrico, e assinale as estruturas *fac* ou *mer*.

9.12 Faça um esboço de todos os isômeros do seguinte. Indique claramente cada par de enantiômeros.

- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]^+$
- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]^+$
- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{BrCl}]^+$

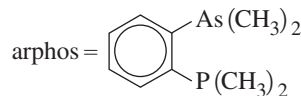
d. $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{BrCl}]$

e. $[\text{Pt}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^{2+}$

f. $[\text{Cr}(o\text{-phen})(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]^+$

g. $[\text{Pt}(\text{bipi})_2\text{BrCl}]^{2+}$

h. $\text{Re}(\text{arphos})_2\text{Br}_2$



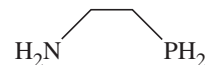
i. $\text{Re}(\text{dien})\text{Br}_2\text{Cl}$

9.13 Determine o número de estereoisômeros para a seguinte. Faça um esboço desses isômeros e identifique os pares de enantiômeros. ABA, CDC e CDE representam ligantes tridentados.

- $\text{M}(\text{ABA})(\text{CDC})$
- $\text{M}(\text{ABA})(\text{CDE})$

9.14 Na Tabela 9.6, o número de estereoisômeros para a fórmula $\text{M}(\text{ABC})_2$ onde ABC é um ligante tridentado é 11, incluindo cinco pares de enantiômeros. No entanto, nem todas as fontes da literatura concordam com esse número. Use esboços e modelos para confirmar (a esperança dos autores!) os números citados na tabela.

9.15 O ligante (2-aminoetil)fosfina tem a estrutura mostrada abaixo. Ele muitas vezes age como um ligante bidentado em direção aos metais de transição. (Ver N. Komine, S. Tsutsuminai, M. Hirano, S. Komiya, *J. Organomet. Chem.*, **2007**, 692, 4486.)



- Quando este ligante forma complexos monodentados com paládio, liga-se através de seu átomo de fósforo em vez de seu nitrogênio. Sugira uma explicação para esse fato.
- Quantos isômeros possíveis de diclorobis [(2-aminoetil)fosfina]níquel(II), um composto de coordenação octaédrico no qual (2-aminoetil)fosfina é bidentado, existem? Faça um esboço de cada isômero e identifique os pares de enantiômeros.
- Classifique a configuração dos isômeros quirais como Λ ou Δ .

9.16 Um metal de transição octaédricamente coordenado M possui os seguintes ligantes:

Dois ligantes cloro

Um ligante fosfina (2-aminoetil) (ver Problema 9.15)

Um ligante $[\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}]^{2-}$

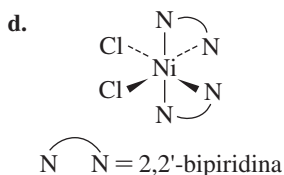
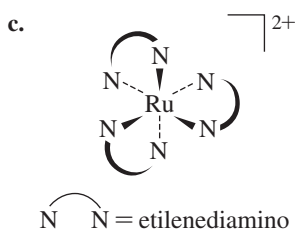
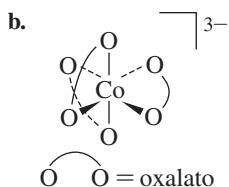
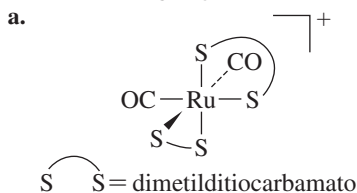
- Faça um esboço de todos os isômeros, indicando claramente os pares de enantiômeros.
- Classifique a configuração dos isômeros quirais como Λ ou Δ .

9.17 Suponha que um complexo de fórmula $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{CN})_2\text{Br}_2]^-$ tenha sido sintetizado. No espectro infravermelho, ele mostra duas bandas atribuíveis ao alongamento C—O, mas apenas uma banda atribuível ao alongamento C—N. Qual é a estrutura mais provável para este complexo? (consulte a Seção 4.4.2.)

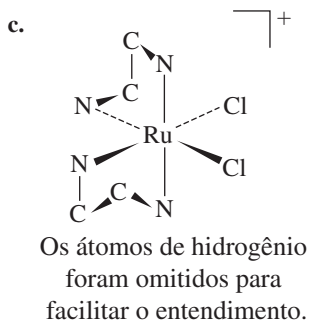
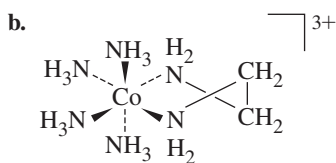
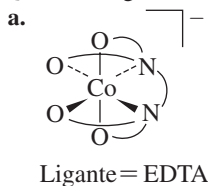
9.18 Quantos isômeros possíveis existem para um complexo octaédrico, tendo a fórmula $\text{M}(\text{ABC})(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})\text{Br}$, onde ABC é o ligante tridentado $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{PH}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{AsH}_2$? Quantos deles consistem de pares de enantiômeros? Faça um esboço de todos os isômeros e mostre claramente todos os pares de

enantiômeros. O ligante tridentado pode ser abreviado como N—P—As para simplificação.

9.19 Atribua as configurações absolutas (Λ ou Δ) para o seguinte:

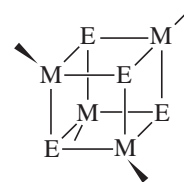


9.20 Quais das seguintes moléculas são quirais?



9.21 Dê as designações de simetria (λ ou δ) para os anéis de quelato do Problema 9.20(b) e 9.20(c).

9.22 Muitos compostos contendo estruturas **cubanas** centrais, formalmente derivadas da molécula orgânica cúbica cubana, C_8H_8 , foram preparados. As estruturas do núcleo têm tipicamente quatro metais em cantos opostos de um cubo distorcido, com não metais tais como O e S nos outros cantos, como mostrado (E = não metal).



Além de cubanas, em que todos os metais e não metais são idênticos, foram elaborados com mais de um metal não e/ou mais não metais no núcleo central de 8 átomos. Os grupos ligados ao exterior também podem variar.

a. Quantos isômeros são possíveis se o núcleo tiver as seguintes fórmulas:

1. $Mo_3WO_3S^?$

2. $Mo_3WO_2S_2^?$

3. $CrMo_2WO_2SSe^?$

b. Atribua os grupos de pontos para cada isômero identificado na parte a.

c. É possível que o núcleo central de 8 átomos de uma estrutura de cubano seja quiral? Explique sua resposta.

9.23 Quando $cis\text{-OsO}_2F_4$ é dissolvido em SbF_5 , forma-se o cátion $OsO_2F_3^+$. O espectro RMN de ^{19}F deste cátion mostra duas ressonâncias, um duplete e um tripleto com intensidades relativas de 2:1. Qual é a estrutura mais provável deste íon? Qual é seu grupo de pontos? (Ver W. J. Casteel, Jr., D. A. Dixon, H. P. A. Mercier, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 4310.)

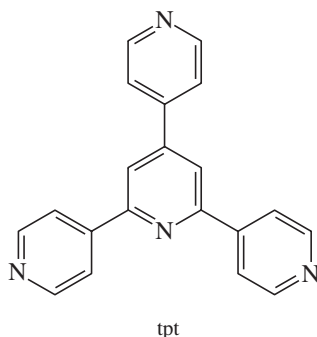
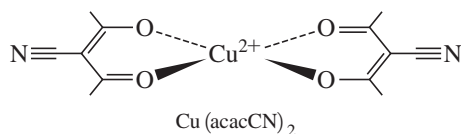
9.24 Quando $Cu(CN)_2$ sólido foi bombardeado com pulsos de *laser* de 1064 nm, formaram-se vários íons Cu^{2+} sendo bicoordenado em ponte por íons cianeto. Estes íons foram apelidados coletivamente de “ábaco” cianeto metálico. Quais são as prováveis estruturas de tais íons, incluindo a geometria mais provável em torno do íon cobre? (ver I. G. Dance, P. A. W. Dean, K. J. Fisher, *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 6261.)

9.25 Complexos com a fórmula $[Au(PR_3)_2]^+$, onde R é metila, exibem isomerismo “em hélice” em baixa temperatura em consequência da aglomeração em torno do fósforo. Quantos desses isômeros são possíveis? (ver A. Bayler, G. A. Bowmaker, H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 5959.)

9.26 Um dos complexos hidreto mais impressionantes é $[ReH_9]^{2-}$, que tem geometria prismática trigonal triencapuzado (Figura 9.35(c)). Construa uma representação usando os orbitais do hidrogênio como base. Reduza isto para suas representações irreduzíveis componentes e indique quais orbitais de Re são de simetria adequada para interagir com os orbitais do hidrogênio.

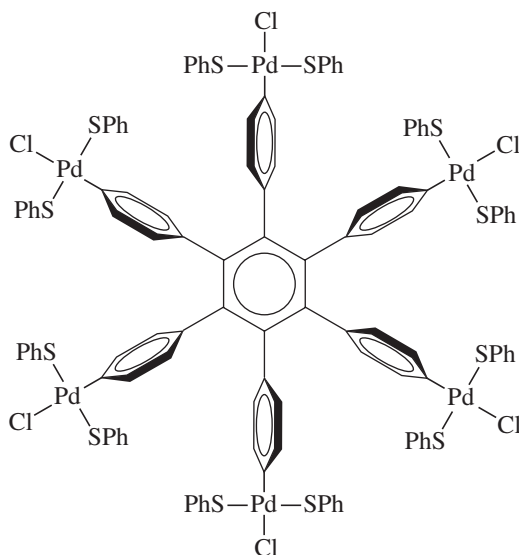
9.27 O complexo cromo(III) $[Cr(bipi)(ox)_2]^-$ pode agir como um metaloligante para formar uma cadeia de polímeros de coordenação com íons de $Mn(II)$, na qual cada íon manganês é octacoordenado (na geometria antiprisma quadrada-achatada) e forma pontes com quatro unidades $[Cr(bipi)(ox)_2]^-$; a proporção de Mn para Cr é 1:2. Faça um esboço das duas unidades dessa cadeia. (ver F. D. Rochon, R. Melanson, M. Andruh, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 6086.)

9.28 O metaloligante $\text{Cu}(\text{acacCN})_2$ forma uma folha bidimensional em “favo de mel” com 2',4',6'-tri(piridil)triazina (tpt); cada “célula” do favo de mel tem simetria sêxtupla. Mostre como seis metaloligantes e seis moléculas tpt podem se formar essa estrutura. (Ver J. Yoshida, S.-I. Nishikiori, R. Kuroda, *Chem. Lett.*, **2007**, 36, 678.)



9.29 Determine os grupos de pontos:

- $\text{Cu}(\text{acacCN})_2$ e tpt do Problema 9.28. (considere a deslocização dos elétrons no $\text{O} \cdots \text{O}$ parte dos ligantes acacCN e nos anéis aromáticos de tpt.)
- Uma molécula em forma de roda de carroça (note a orientação dos anéis). (ver H. P. Dijkstra, P. Steenwinkel, D. M. Grove, M. Lutz, A. L. Spek, G. van Koten, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1999**, 38, 2186.)

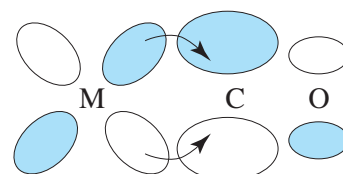
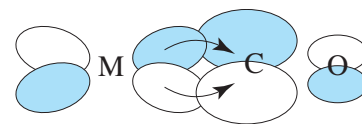


9.30 A separação do dióxido de carbono do gás hidrogênio é uma aplicação industrial promissora de EMOs. Uma variedade de estruturas metal-orgânicas (EMO-177, $\text{Co}(\text{BDP})$, Cu-BTTr e $\text{Mg}_2(\text{dobdc})$) foram avaliadas para determinar sua capacidade relativa de adsorção desses gases em pressões parciais de até 40 bar e a 313 K (Z. R. Herm, J. A. Swisher, B. Smit, R. Krishna, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 5664). Qual gás, CO_2 ou H_2 , é adsorvido mais efetivamente por todas as quatro EMOs? Quais duas propriedades estruturais metalorgânicas correlacionam-se mais fortemente com a capacidade de adsorção de CO_2 ? Tabule os dados para quantificar essas propriedades para estas quatro EMOs. Qual EMO adsorveu mais CO_2 a 5 bar? A que característica estrutural foi atribuída esta alta adsorção a baixas pressões? Quais destas EMOs foram identificadas como as melhores candidatas à separação de CO_2/H_2 ?

9.31 A captura de CO_2 por EMOs de misturas de gases pós-combustão foi proposta para reduzir as emissões de CO_2 de usinas movidas a carvão. O desafio é desenvolver EMOs que adsorvam CO_2 seletivamente destas misturas em pressões e temperaturas relativamente baixas e subsequentemente permita a fácil remoção de CO_2 para regenerar a EMO, para reutilização. Descreva a estratégia sintética usada em M. McDonald, W. R. Lee, J. A. Mason, B. M. Wiers, C. S. Hong, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 7056 para preparar EMOs com excelente capacidade de adsorção de CO_2 . Por que essas EMOs exigem “ativação” e como isso é realizado? Por que as primeiras tentativas com $\text{M}_2(\text{dobdc})$ provavelmente eram malsucedidas e como isso orientou a concepção de um novo vinculador EMO?

9.32 A excepcional estabilidade das estruturas metal-orgânicas contendo $\text{Zr}(\text{IV})$ torna-os atraentes para aplicações práticas. Uma estratégia para ajustar as propriedades da EMO é incorporar metais adicionais na estrutura. Discuta as opções de metalização para EMO-525 e EMO-545 tentadas em W. Morris, B. Volosskiy, S. Demir, F. Gándara, P. L. McGrier, H. Furukawa, D. Cascio, J. F. Stoddart, O. M. Yaghi, *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 6443. Desenhe a estrutura do vinculador que permita a incorporação do metal. Em que aspectos EMO-525 e EMO-545 são semelhantes em sua capacidade de ser metalados? E no que são diferentes?

Química de coordenação II: ligações

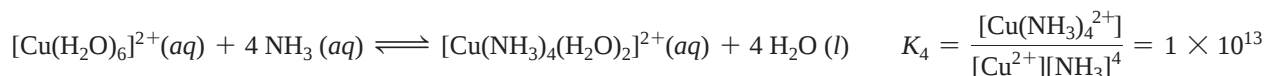
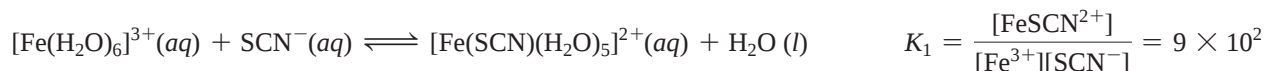


10.1 Evidências para as estruturas eletrônicas

Uma teoria de ligações bem sucedida deve ser compatível com os dados experimentais. Este capítulo revê as observações experimentais que foram feitas em compostos de coordenação e descreve a estrutura eletrônica e as teorias de ligações utilizadas para explicar as propriedades destes complexos.

10.1.1 Dados termodinâmicos

Um objetivo fundamental de qualquer teoria de ligação é explicar as energias dos compostos químicos. Os químicos inorgânicos frequentemente usam **constantes de estabilidade**, às vezes chamadas de **constantes de formação**, como indicadores da força de ligação. Estas são as constantes de equilíbrio para as reações que formam compostos de coordenação. Aqui temos dois exemplos de formação de compostos de coordenação e suas expressões de constantes de estabilidade.¹



Nessas reações em solução aquosa, as constantes de estabilidade maiores indicam que a ligação dos íons metálicos com os ligantes de entrada é muito mais favorável do que a ligação com a água, mesmo que a água esteja presente em grande excesso. Em outras palavras, os ligantes de entrada, SCN^{-} e NH_3 , vencem a competição com H_2O para formar ligações com os íons metálicos.

A **Tabela 10.1** fornece as constantes de equilíbrio para as reações de Ag^{+} e Cu^{2+} hidratados com diferentes ligantes para formar compostos de coordenação onde um ligante de entrada substituiu uma molécula de água. É impressionante a variação nessas constantes de equilíbrio envolvendo o mesmo ligante, mas íons metálicos diferentes. Embora Ag^{+} e Cu^{2+} diferenciem significativamente cada um dos ligantes em relação às moléculas de água, as diferenças são drásticas, se forem comparadas às constantes de formação. Por exemplo, as constantes do íon metálico-amônia são relativamente semelhantes (K para Cu^{2+} é ~8,5 vezes maior que o valor para Ag^{+}), assim como as constantes para íon metálico-fluoreto (K para Cu^{2+} é ~12 vezes maior que o valor para Ag^{+}), mas as constantes do íon metálico-cloreto e íon metálico-brometo são muito diferentes (1000 vezes e mais de 22000 vezes com Ag^{+} agora exibindo um K maior do que o Cu^{2+}). Cloreto e brometo competem mais eficazmente com a água para ligarem-se a Ag^{+} do que o fluoreto, enquanto o fluoreto compete mais efetivamente com a água ligada ao Cu^{2+} .

¹ As moléculas de água dentro das fórmulas de compostos de coordenação são omitidas das expressões de constantes de equilíbrio, para simplificação.

em relação a Ag^+ . Isso pode ser explicado através do conceito de ácidos e bases duros e moles:^{II} o íon prata é um cátion mole, e o cobre(II) é limítrofe. Nenhum dos dois liga-se fortemente ao íon fluoreto duro, mas Ag^+ liga-se muito mais fortemente ao íon brometo mais mole do que o Cu^{2+} . Tais descrições qualitativas são úteis, mas é difícil compreender completamente a origem dessas preferências sem mais dados.

TABELA 10.1 Constantes de formação (K) a 25 °C para $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n]^{z+} + \text{X}^m \longrightarrow [\text{M}(\text{H}_2\text{O})_{n-1}\text{X}]^{z+m} + \text{H}_2\text{O} (l)$

Cátion	NH_3	F^-	Cl^-	Br
Ag^+	2000	0,68	1200	20000
Cu^{2+}	17000	8	1,2	0,9

Fonte: dados de R. M. Smith e A. E. Martell, *Critical Stability Constants*, Vol. 4, *Inorganic Complexes*, Plenum Press, New York, 1976, pp. 40–42, 96–119. Nem todas as forças iônicas eram idênticas para essas determinações, mas as tendências nos valores de K mostrados aqui são compatíveis com as determinações em uma variedade de forças iônicas.

Uma consideração adicional aparece quando um ligante tem dois sítios doadores, como etilenodiamina (en), $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$. Depois que um nitrogênio da amina se liga a um íon metálico, a proximidade do segundo nitrogênio facilita sua interação simultânea com o metal. A fixação de vários sítios doadores do mesmo ligante (quelacção) geralmente aumenta as constantes de formação em relação àsquelas para complexos do mesmo íon metálico contendo ligantes monodentados eletronicamente semelhantes, por dificultar a dissociação do ligante. É mais difícil separar um ligante de um metal se existirem vários sítios de fixação. Por exemplo, $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ é estável em solução diluída. Contudo, em condições similares, o complexo metilamina monodentada $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_6]^{2+}$ dissocia a metilamina, e o hidróxido de níquel precipita:

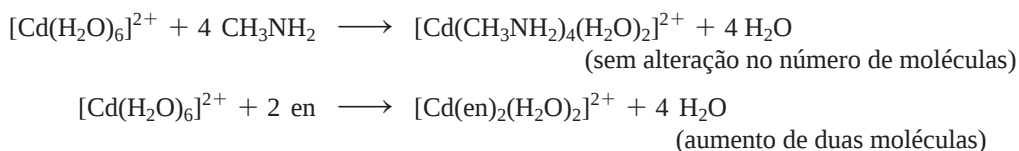


A constante de formação de $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ é claramente maior em magnitude do que para $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_6]^{2+}$, uma vez que o último é termodinamicamente instável em água em relação à dissociação do ligante. Esse **efeito quelato** tem o maior impacto sobre as constantes de formação quando o tamanho do anel formado pelos átomos dos ligantes e o metal é de cinco ou seis átomos. Anéis menores são tensos e, para anéis maiores, o segundo átomo do complexo está mais longe, e a formação da segunda ligação pode exigir que o ligante se contorça. Uma compreensão mais completa desse efeito exige a determinação das entalpias e entropias dessas reações.

As entalpias de reação podem ser medidas por técnicas calorimétricas. Como alternativa, a dependência que as constantes de equilíbrio têm da temperatura pode ser usada para determinar ΔH° e ΔS° para estas reações de substituição do ligante, montando-se um gráfico $\ln K$ versus $1/T$.

Parâmetros termodinâmicos como ΔH° , ΔS° e a dependência de K com T são úteis para comparar as reações de diferentes íons metálicos reagindo com o mesmo ligante ou uma série de ligantes diferentes, reagindo com o mesmo íon metálico. Quando esses dados estão disponíveis para um conjunto de reações relacionadas, às vezes podem ser postuladas correlações entre esses parâmetros termodinâmicos e a estrutura eletrônica dos complexos. No entanto, o conhecimento exclusivo dos ΔH° e ΔS° para uma reação de formação raramente é suficiente para prever as características importantes dos compostos de coordenação, tais como suas estruturas ou fórmulas.

A complexação de Cd^{2+} com metilamina e com etilenodiamina é comparada na **Tabela 10.2** para:



^{II} O conceito de ácidos e bases duros e moles é discutido no Capítulo 6.

TABELA 10.2 Dados termodinâmicos para reações de substituição de ligante monodentado vs. bidentado a 25 °C

				ΔG° (kJ mol ⁻¹)	
Reagentes	Produto	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (J mol K ⁻¹)	$\Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$	K
[Cd(H ₂ O) ₆] ²⁺					
4CH ₃ NH ₂	[Cd(CH ₃ NH ₂) ₄ (H ₂ O) ₂] ²⁺	-57,3	-67,3	-37,2	3,3 × 10 ⁶
2 en	[Cd(en) ₂ (H ₂ O) ₂] ²⁺	-56,5	+14,1	-60,7	4,0 × 10 ¹⁰
[Cd(H ₂ O) ₆] ²⁺					
2 NH ₃	[Cu(NH ₃) ₂ (H ₂ O) ₄]	-46,4	-8	-43,9	4,5 × 10 ⁷
en	[Cu(en)(H ₂ O) ₄] ²⁺	-54,4	+23	-61,1	4,4 × 10 ¹⁰

Fontes: dados de F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 6th ed., 1999, Wiley InterScience, New York, p. 28; M. Ciampolini, P. Paoletti, L. Sacconi, *J. Chem. Soc.*, 1960, 4553.

Como o ΔH° dessas reações é similar, a grande diferença nas constantes de equilíbrio (mais de quatro vezes!) é uma consequência da grande diferença de ΔS° : a segunda reação tem ΔS° positivo que acompanha um aumento líquido de dois mols na reação, em comparação com a primeira reação, na qual o número de mols fica inalterado. Neste caso, a quelação de etilenodiamina, com um ligante, ocupando dois sítios de coordenação que anteriormente eram ocupados por dois ligantes, é o fator dominante para tornar ΔS° mais positivo, levando a ΔG° mais negativo e a constante de formação mais positiva.

Outro exemplo da Tabela 10.2 compara a substituição de um par de ligantes aquo em $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ com dois ligantes NH₃ ou uma etilenodiamina. Novamente, o aumento substancial da entropia na reação com etilenodiamina desempenha um papel muito importante na maior constante de formação dessa reação, dessa vez três vezes maior. Este é outro exemplo em que o ligante quelante também tem um efeito significativo de entalpia.¹

10.1.2 Suscetibilidade magnética

As propriedades magnéticas de um composto de coordenação podem fornecer evidências indiretas dos seus níveis de energia orbitais, semelhantes aos descritos para moléculas diatômicas no Capítulo 5. A regra de Hund requer o número máximo de elétrons desemparelhados em níveis de energia com energias iguais ou quase iguais. Compostos diamagnéticos, com todos os elétrons emparelhados, são levemente repelidos por um campo magnético. Quando há elétrons desemparelhados, um composto é paramagnético e é atraído para um campo magnético. A medida desse magnetismo é chamada de **suscetibilidade magnética**, χ^2 . Quanto maior a suscetibilidade magnética, mais intensamente uma amostra de um complexo é magnetizada (ou seja, torna-se um ímã), quando colocada em um campo magnético externo.

Uma característica definitiva de uma substância paramagnética é que sua magnetização aumenta linearmente com a força do campo magnético aplicado externamente, a uma temperatura constante. Em contraste, a magnetização de um complexo diamagnético *diminui* linearmente com o aumento do campo aplicado. O magnetismo induzido é orientado na direção oposta em relação ao campo aplicado. A suscetibilidade magnética está relacionada ao **momento magnético**, μ , de acordo com a relação

$$\mu = 2,828(\chi T)^{\frac{1}{2}}$$

onde

χ = suscetibilidade magnética (cm³ mol⁻¹)

T = temperatura (Kelvin)

A unidade do momento magnético é o magneton de Bohr, μ_B

1 μ_B = $9,27 \times 10^{-24}$ J T⁻¹ (joules tesla⁻¹)

O paramagnetismo surge porque elétrons, modelados como cargas negativas em movimento, se comportam como minúsculos ímãs. Embora não haja nenhuma evidência direta do movimento de rotação dos elétrons, uma partícula carregada em rotação geraria um **momento magnético de spin**, daí o termo **spin eletrônico**. Elétrons com $m_s = -1/2$ possuem um *spin*

negativo e aqueles com $m_s = +\frac{1}{2}$ um *spin* positivo (Seção 2.2.2). O momento magnético de *spin* total para uma configuração eletrônica é caracterizado pelo número quântico *spin* S , que é igual ao *spin* máximo total, a soma dos valores de m_s .

Por exemplo, um átomo de oxigênio no estado fundamental com configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^4$ tem um elétron em cada um dos dois orbitais $2p$ e um par no terceiro. O *spin* máximo total é $S = +\frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 1$. O momento angular orbital, caracterizado pelo número quântico L , onde L é igual à soma máxima possível dos valores de m_l para uma configuração eletrônica, resulta em um momento magnético orbital adicional. Para o átomo de oxigênio, a soma máxima possível dos valores de m_l para os elétrons p^4 ocorre quando dois elétrons têm $m_l = +1$ e cada um tem $m_l = 0$ e $m_l = -1$. Neste caso, $L = +1 + 0 - 1 + 1 = 1$. A combinação dessas duas contribuições para o momento magnético, adicionados como vetores, é o momento magnético total do átomo ou da molécula. O Capítulo 11 fornece detalhes adicionais sobre números quânticos S e L .

EXERCÍCIO 10.1

Calcule L e S para o átomo de nitrogênio.

O momento magnético em termos de S e L é

$$\mu_{S+L} = g \sqrt{[S(S+1)] + [\frac{1}{4}L(L+1)]}$$

onde

μ = momento magnético

g = relação giromagnética (conversão para momento magnético)

S = número quântico *spin*

L = número de quântico orbital

Embora a determinação detalhada da estrutura eletrônica exija que o momento orbital seja incluído, para a maioria dos complexos da primeira série de transição, o momento somente com *spin* é suficiente, porque a contribuição do orbital é pequena. O **momento magnético somente com *spin*, μ_S** é

$$\mu_S = g \sqrt{S(S+1)}$$

Campos de outros átomos e íons podem efetivamente preencher o momento orbital nestes complexos. Para os metais de transição mais pesados e os lantanídeos, a contribuição do orbital é maior e deve ser levada em consideração. Porque geralmente ficamos preocupados principalmente com o número de elétrons desemparelhados em um composto, e os possíveis valores de μ diferem significativamente para os diferentes números de elétrons desemparelhados, os erros introduzidos por considerar apenas o momento *spin* normalmente não são suficientemente grandes para afetar o nível de confiança das previsões do número de elétrons desemparelhados.

Em magnetons de Bohr, a relação giromagnética, g , é 2,00023, frequentemente arredondada para 2. A equação para μ_S , então, torna-se

$$\mu_S = 2 \sqrt{S(S+1)} = \sqrt{4S(S+1)}$$

porque $S = \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$ para 1, 2, 3, ... elétrons desemparelhados, esta equação também pode ser escrita

$$\mu_S = \sqrt{n(n+2)}$$

onde n = número de elétrons desemparelhados. Essa é a equação usada com mais frequência. A **Tabela 10.3** mostra a mudança em μ_S e μ_{S+L} com n e alguns momentos experimentais.

TABELA 10.3 Momentos magnéticos calculados e experimentais

Íon	n	S	L	μ_S	μ_{S+L}	Observado
V^{4+}	1	$\frac{1}{2}$	2	1,73	3,00	1,7 – 1,8
Cu^{2+}	1	$\frac{1}{2}$	2	1,73	3,00	1,7 – 2,2
V^{3+}	2	1	3	2,83	4,47	2,6 – 2,8
Ni^{2+}	2	1	3	2,83	4,47	2,8 – 4,0
Cr^{3+}	3	$\frac{3}{2}$	3	3,87	5,20	~3,8
Co^{2+}	3	$\frac{3}{2}$	3	3,87	5,20	4,1 – 5,2
Fe^{2+}	4	2	2	4,90	5,48	5,1 – 5,5
Co^{3+}	4	2	2	4,90	5,48	~5,4
Mn^{2+}	5	$\frac{5}{2}$	0	5,92	5,92	~5,9
Fe^{3+}	5	$\frac{5}{2}$	0	5,92	5,92	~5,9

Fonte: dados de F. A. Cotton e G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 4th ed., Wiley, New York, 1980, pp. 627–628.

Nota: todos os momentos são dados em magnetons de Bohr.

EXERCÍCIO 10.2

Mostre que $\sqrt{4S(S+1)}$ e $\sqrt{n(n+2)}$ são expressões equivalentes.

EXERCÍCIO 10.3

Calcule somente o momento magnético de *spin* para os seguintes átomos e íons. (Lembre-se das regras para configurações eletrônicas associadas com a ionização dos metais de transição (Seção 2.2.4)).

**Medida da suscetibilidade magnética**

O método de Gouy³ é uma abordagem tradicional para determinar a suscetibilidade magnética. Esse método, raramente usado nos laboratórios modernos, requer uma balança analítica e um pequeno ímã (Figura 10.1).⁴ A amostra sólida é acondicionada em um tubo de vidro. Um pequeno ímã em forma de U de campo alto é pesado quatro vezes: (1) sozinho, (2) com a amostra suspensa entre os polos do ímã, (3) com um composto de referência com suscetibilidade magnética conhecida suspenso no espaço e, por fim, (4) com o tubo vazio suspenso no espaço (para corrigir qualquer magnetismo induzido no tubo da amostra). Com uma amostra diamagnética, a amostra e o ímã se repelem, e o ímã parece ligeiramente mais pesado. Com uma amostra paramagnética, a amostra e o ímã se atraem, e o ímã parece ligeiramente mais leve. A medição do composto de referência fornece um padrão a partir do qual a **suscetibilidade de massa** (suscetibilidade por grama) da amostra pode ser calculada e convertida para **suscetibilidade molar**.^{III}

As medidas de suscetibilidade magnética modernas são determinadas através de uma balança de suscetibilidade magnética para sólidos e através do método RMN de Evans para solutos. Uma balança de suscetibilidade magnética, como uma balança de Gouy, avalia o impacto de uma amostra sólida em um ímã, mas sem o ímã ficar estacionário. Em uma balança de suscetibilidade magnética, aplica-se uma corrente para contrariar (ou equilibrar) a deflexão de um ímã móvel, induzida pela suspensão da amostra sólida entre os polos do ímã. A corrente

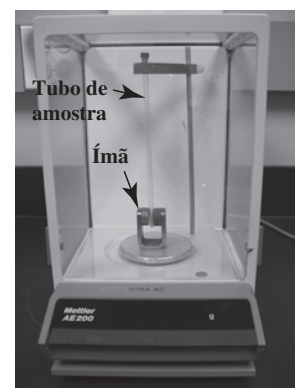
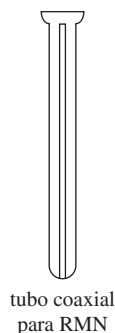


FIGURA 10.1 Aparelho de suscetibilidade magnética de Gouy modificado dentro de uma câmara de balança analítica. (Modelado segundo o projeto em S. S. Eaton, G. R. Eaton, J. Chem. Educ., 1979, 56, 170.) (Créditos da fotografia: Paul Fischer)

^{III} Nosso objetivo é apresentar os princípios fundamentais das medidas de suscetibilidade magnética. O leitor é encorajado a consultar as referências citadas para obter mais detalhes sobre os cálculos envolvidos na aplicação desses métodos.



aplicada necessária para restaurar o ímã a sua posição original quando a amostra é suspensa é proporcional à suscetibilidade em massa. Como o método de Gouy, uma balança de suscetibilidade magnética requer calibração com um composto de referência de suscetibilidade conhecida. $\text{Hg}[\text{Co}(\text{SCN})_4]$ é uma referência comumente empregada.

O método RMN de Evans⁵ requer um tubo RMN coaxial, onde duas soluções possam ser fisicamente separadas.^{IV} Uma câmara no tubo contém uma solução de um soluto de referência e a outra contém uma solução de analito paramagnético e o soluto de referência. O soluto de referência deve ser inerte para o analito. Como o(s) desvio(s) químico(s) para as ressonâncias do soluto de referência no espectro RMN resultante serão diferentes ao da solução com o analito paramagnético do que na solução sem o analito, as ressonâncias são observadas para cada câmara. O desvio da frequência da ressonância de referência selecionada (medida em Hz) é proporcional à suscetibilidade em massa do analito.⁶ A aplicação de espectrômetros RMN de campo alto é ideal para estes estudos, porque diferenças de desvio químico bastante pequenas podem ser detectadas.

Os magnetos supercondutores usados na moderna espectroscopia de RMN de alto campo também são usados em dispositivos supercondutores de interferência quântica (magnetômetro SQUID (*superconducting quantum interference devices*)) que medem o momento magnético de complexos, a partir dos quais a suscetibilidade magnética pode ser determinada. Em um SQUID, o momento magnético da amostra induz uma corrente elétrica em bobinas de detecção de supercondução que, posteriormente, geram um campo magnético. A intensidade desse campo magnético está correlacionada ao momento magnético da amostra, e um instrumento SQUID tem altíssima sensibilidade às flutuações do campo magnético.⁷ SQUID permite a medição de momento magnético de uma amostra em uma faixa de temperaturas. A magnetização de uma amostra (e, conseqüentemente, a suscetibilidade magnética) como uma função da temperatura é uma medida importante que fornece mais detalhes sobre as propriedades magnéticas da substância.^V

Ferromagnetismo e antiferromagnetismo

Paramagnetismo e diamagnetismo representam apenas dois tipos de magnetismo. Essas substâncias tornam-se magnetizadas somente quando colocadas em um campo magnético externo. No entanto, quando a maioria das pessoas pensa em ímãs, por exemplo, aqueles que se prendem ao ferro, estão imaginando um campo magnético persistente sem a exigência de um campo aplicado externamente. Isso é chamado de **ferromagnetismo**. Em um ferromagneto, os momentos magnéticos para cada partícula componente (por exemplo, cada átomo de ferro) estão alinhados na mesma direção como resultado da ordem de longo alcance no sólido.^{VI} Esses momentos magnéticos se acoplam formando um campo magnético. Ferromagnetos comuns incluem os metais ferro, níquel e cobalto, bem como ligas (soluções sólidas) desses metais. **Antiferromagnetismo** é o resultado de um arranjo alternado de longo alcance desses momentos magnéticos, onde momentos adjacentes alinham-se em direções opostas. O metal cromo é antiferromagnético, mas esta propriedade é mais comumente observada em óxidos metálicos (por exemplo, NiO). Sugerimos que leitor interessado nesse assunto consulte outros recursos que tratam de magnetismo com mais profundidade.⁸

10.1.3 Espectros eletrônicos

Evidências de níveis de energia orbitais podem ser obtidas a partir dos espectros eletrônicos. A energia dos fótons absorvida quando os elétrons movimentam-se para níveis mais elevados

^{IV} Uma abordagem simples é colocar um tubo capilar selado que contenha a solução do soluto de referência em um tubo padrão de RMN.

^V Um complexo com um elétron desemparelhado exibe *paramagnetismo de Curie* ideal, se o inverso da suscetibilidade molar (para um determinado campo externo aplicado) aumenta linearmente com a temperatura e tem um intercepto y igual a 0. É comum usar o SQUID para determinar quão próximo o complexo pode ser descrito pelos relacionamentos *Curie*, ou *Curie-Weiss*, relacionados. A dependência de temperatura associada com o paramagnetismo pode não ser ideal e ser complicada, indo além do escopo deste texto.

^{VI} Em um complexo paramagnético, os momentos magnéticos de espécies individuais não efetivamente se acoplam, mas agem mais ou menos independentemente umas das outras.

é a diferença de energia entre os estados, que depende dos níveis de energia orbitais e de sua ocupação. Por causa das interações elétron-elétron, esses espectros são frequentemente mais complexos do que sugerem os diagramas de nível de energia neste capítulo. O Capítulo 11 descreve essas interações e, portanto, dá uma visão mais completa dos espectros eletrônicos dos compostos de coordenação.

10.1.4 Números de coordenação e formas moleculares

Embora múltiplos fatores influenciem o número de ligantes ligados a um metal e as formas da espécie resultante, em alguns casos podemos prever qual será a estrutura favorecida, a partir de informações da estrutura eletrônica. Por exemplo, duas estruturas tetracoordenadas são possíveis, tetraédrica e quadrado planar. Alguns metais, tais como Pt(II), formam quase que exclusivamente complexos quadrados-planares. Outros, como Ni(II) e Cu(II), exibem ambas as estruturas e, às vezes, estruturas intermediárias dependendo dos ligantes. Variações sutis na estrutura eletrônica ajudam a explicar essas diferenças.

10.2 Teorias da ligação

Diversas abordagens teóricas para a estrutura eletrônica de compostos de coordenação foram desenvolvidas. Discutiremos três desses modelos da ligação.

Teoria do campo cristalino

Esta é uma abordagem eletrostática, usada para descrever a divisão nas energias do orbital *d* metálico dentro de um ambiente octaédrico. Ela fornece uma descrição aproximada dos níveis de energia eletrônicos frequentemente responsáveis pelo espectro visível e ultravioleta de compostos de coordenação, mas não descreve a ligação metal-ligante.

Teoria do campo ligante

Esta é uma descrição da ligação em termos de interações de orbitais de fronteira entre metal e ligante para formar orbitais moleculares. Ela usa parte da terminologia da teoria do campo cristalino, mas concentra-se em interações orbitais em vez de atrações entre os íons.

Método de sobreposição angular

Este é um método para estimar as magnitudes relativas das energias orbitais moleculares dentro de compostos de coordenação. Leva em conta explicitamente os orbitais responsáveis pela ligação do ligante, bem como a orientação relativa dos orbitais de fronteira.

A química computacional moderna possibilitou que se façam cálculos para prever as geometrias, as formas dos orbitais e suas energias, e outras propriedades de compostos de coordenação. Cálculos de orbitais moleculares baseiam-se normalmente na aproximação de Born-Oppenheimer, que considera que os núcleos estejam em posições fixas em comparação com elétrons movendo-se rapidamente. Como tais cálculos são problemas de “muitos corpos” que não podem ser resolvidos com exatidão, foram desenvolvidos métodos aproximados para simplificar os cálculos e requerer menos tempo de cálculo. Dessas abordagens, a mais simples usa a Teoria Estendida de Hückel, que gera imagens tridimensionais úteis de orbitais moleculares. Detalhes dos cálculos de orbitais moleculares vão além do escopo deste texto; no entanto, o leitor interessado pode fazer uso do *software* de modelagem molecular para complementar os temas e as imagens – alguns dos quais foram gerados usando o *software* de modelagem molecular. Referências sugeridas neste tópico são fornecidas mais adiante.^{VII}

Agora descreveremos resumidamente a teoria do campo cristalino, para fornecer um contexto histórico para melhor entender os desenvolvimentos mais recentes. A teoria do campo ligante e o método de sobreposição angular serão abordados na sequência.

^{VII} Uma breve introdução e comparação dos diversos métodos computacionais está em G. O. Spessard e G. L. Miessler, *Organometallic Chemistry*, Oxford University Press, New York, 2010, pp. 42–49.

10.2.1 Teoria do campo cristalino

A teoria do campo cristalino⁹ foi originalmente desenvolvida para descrever a estrutura eletrônica de íons metálicos em cristais, onde são circundados por ânions, que criam um campo eletrostático com simetria dependente da estrutura do cristal. As energias dos orbitais d dos íons metálicos são divididas pelo campo eletrostático, e podem ser calculados valores aproximados para essas energias. Nenhuma tentativa foi feita para lidar com a ligação covalente, porque se considera que a covalência seja inexistente nesses cristais. A teoria do campo cristalino foi desenvolvida nos anos 1930. Pouco tempo depois, reconheceu-se que o mesmo arranjo das espécies doadoras de pares de elétrons ao redor de um íon metálico existia em compostos de coordenação, bem como em cristais, e uma teoria do orbital molecular mais completa foi desenvolvida.¹⁰ No entanto, nenhuma delas foi amplamente utilizada até a década de 1950, quando aumentou o interesse pela química de coordenação.

Quando os orbitais d de um íon metálico são colocados em um campo octaédrico de pares de elétrons dos ligantes, todos os elétrons nesses orbitais são repelidos pelo campo. Consequentemente, os orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} , que têm simetria e_g , estão direcionados para os ligantes circundantes e aumentam sua energia. Os orbitais d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} (simetria t_{2g}) estão direcionados entre os ligantes, relativamente e não são afetados pelo campo. A diferença de energia resultante é identificada como Δ_o (o para octaédrica; referências mais antigas usam $10 Dq$ em vez de Δ_o). Esta abordagem oferece um meio simples de identificar a divisão de orbital d encontrada em compostos de coordenação.

A energia média dos cinco orbitais d é superior àquela dos orbitais com íons livres, porque o campo eletrostático dos ligantes aumenta sua energia. Os orbitais t_{2g} estão $0,4\Delta_o$ abaixo e os orbitais e_g $0,6\Delta_o$ acima da energia média, conforme mostrado na **Figura 10.2**. Os três orbitais t_{2g} então têm uma energia total de $-0,4\Delta_o \times 3 = -1,2\Delta_o$ e os dois orbitais e_g têm uma energia total de $+0,6\Delta_o \times 2 = +1,2\Delta_o$, em comparação com a média. A diferença de energia entre a distribuição real dos elétrons e aquela para a configuração hipotética com todos os elétrons do nível de campo uniforme (ou esférico) é chamada de **energia de estabilização do campo cristalino (EECC)**. A EECC quantifica a diferença de energia entre as configurações eletrônicas devido a (1) os orbitais d , experimentando um campo ligante octaédrico que diferencia os orbitais d e (2) os orbitais d , experimentando um campo esférico que aumentaria suas energias uniformemente.

Este modelo não explica a estabilização eletrônica que é a força motriz para a formação da ligação metal-ligante. Como já vimos em todas as nossas discussões sobre orbitais moleculares, qualquer interação entre orbitais leva à formação tanto de orbitais moleculares de energia mais alta quanto mais baixa, e as ligações se formam se os elétrons estiverem estabilizados nos orbitais moleculares ocupados resultantes em relação a seus orbitais atômicos originais. Com base na Figura 10.2, a energia eletrônica da configuração do íon livre *na melhor das hipóteses* pode manter-se inalterada em energia quando o íon livre interage com um campo ligante octaédrico. A estabilização resultante do íon metálico, interagindo com os ligantes está ausente. Como esta abordagem não inclui os orbitais moleculares (ligação) inferiores, falha na previsão de uma visão completa da estrutura eletrônica.

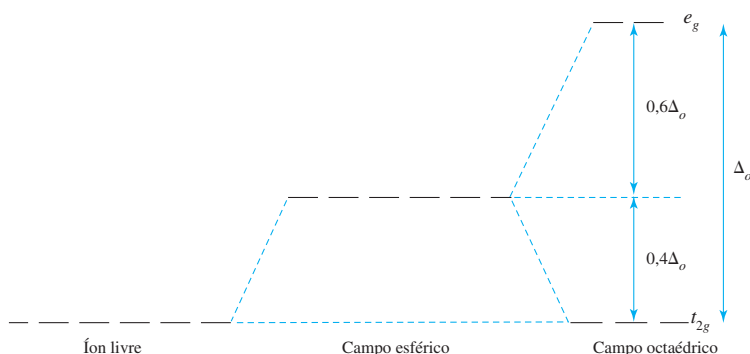


FIGURA 10.2 Divisão do campo cristalino.

10.3 Teoria do campo ligante

A teoria do campo cristalino e a teoria do orbital molecular foram combinadas na **teoria do campo ligante** por Griffith e Orgel.¹¹ Muitos dos detalhes aqui apresentados vêm do trabalho desses pesquisadores.

10.3.1 Orbitais moleculares para complexos octaédricos

Para complexos octaédricos, os ligantes podem interagir com metais na forma σ , doando elétrons diretamente para os orbitais dos metais, ou na forma π , com interações ligante-metal ocorrendo em duas regiões laterais externas. Exemplos de tais interações são mostrados na **Figura 10.3**.

Assim como no Capítulo 5, consideraremos primeiramente grupos de orbitais em ligantes com base na simetria O_h , e então considerar como esses grupos de orbitais podem interagir com orbitais de simetria correspondente no átomo central, neste caso um metal de transição. Primeiramente, vamos abordar as interações σ . A tabela de caracteres para simetria O_h encontra-se na **Tabela 10.4**.

TABELA 10.4 Tabela de caracteres para O_h

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		
A_{2g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1		
E_g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0	(R_x, R_y, R_z)	$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1		
T_{2g}	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	-1		(xy, xz, yz)
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		
A_{2u}	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1		
E_u	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0	(x, y, z)	
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1		
T_{2u}	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	1		

Interações σ

A base para uma representação redutível é um conjunto de seis orbitais doadores nos ligantes como, por exemplo, orbitais doadores- σ em seis ligantes NH_3 .^{VIII} Usando esse conjunto como uma base – ou de forma equivalente em termos de simetria, um conjunto de seis vetores apontando para o metal, como mostrado à esquerda – a representação a seguir pode ser obtida:



O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
Γ_σ	6	0	0	2	2	0	0	0	4	2

Esta representação se reduz para $A_{1g} + T_{1u} + E_g$:

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2 + z^2$
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	(x, y, z)	
E_g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0		$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$

EXERCÍCIO 10.4

Verifique os caracteres dessa representação redutível Γ_σ e que se reduz a $A_{1g} + T_{1u} + E_g$.

^{VIII} No caso de moléculas como ligantes, o HOMO ligante muitas vezes serve como base para esses grupos de orbitais. A teoria do campo ligante é uma extensão da teoria do orbital molecular de fronteira discutida no Capítulo 6.

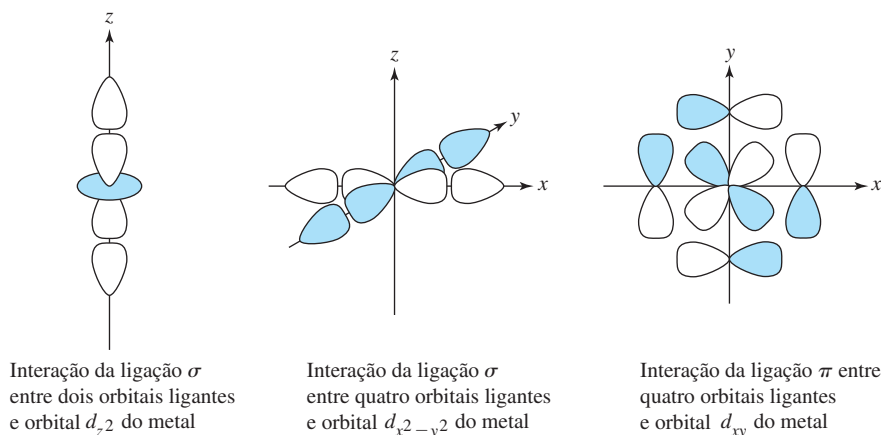


FIGURA 10.3 Interações orbitais em complexos octaédricos.

Os orbitais d

Os orbitais d desempenham papéis importantes na química de coordenação de metais de transição, por isso é útil examiná-los primeiramente. De acordo com a tabela de caracteres O_h , os orbitais d correspondem às representações irredutíveis E_g e T_{2g} . Os orbitais E_g ($d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2}) se encaixam nos orbitais E_g dos ligantes. Como as simetrias correspondem, há uma interação entre os dois conjuntos de orbitais E_g para formar um par de orbitais ligantes (e_g) e o par de orbitais antiligantes (e_g^*). Não é de estranhar que ocorra uma interação significativa entre os orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} e os ligantes doador- σ . Os lobos desses orbitais d e os orbitais doadores- σ dos ligantes apontam em direção um do outro. Por outro lado, não existem orbitais de ligantes que se encaixam na simetria T_{2g} do orbital d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} – cujos lóbulos apontam entre os ligantes – então estes orbitais de metais são não ligantes. As interações d globais são mostradas na **Figura 10.4**.

Os orbitais s e p

Os orbitais de valência s e p do metal têm simetria que coincide com as duas representações irredutíveis restantes: s corresponde a A_{1g} e o conjunto de orbitais p corresponde a T_{1u} . Por causa da equivalência de simetria, as interações A_{1g} levam à formação de orbitais ligantes e antiligantes (a_{1g} e a_{1g}^*) e as interações T_{1u} levam à formação de um conjunto de três orbitais de ligação (t_{1u}) e os três orbitais antiligantes correspondentes (t_{1u}^*). Essas interações, além daquelas já descritas para os orbitais d , são mostradas na **Figura 10.5**. Este diagrama de nível de energia do orbital molecular resume as interações para complexos octaédricos contendo ligantes que são exclusivamente doadores- σ . Como resultado das interações entre os orbitais doadores nos ligantes e os orbitais s , p e $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} do metal, seis orbitais ligantes são formados, ocupados por elétrons dados pelos ligantes. Esses seis pares de elétrons são estabilizados em energia. Eles representam as ligações σ , estabilizando o complexo. A estabilização destes pares ligantes contribui muito para a força motriz para a formação de compostos de coordenação. Esse aspecto crítico está ausente na teoria do campo cristalino.

Os orbitais d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} são não ligantes, então as suas energias não são afetadas pelos orbitais doadores- σ . Eles são mostrados no diagrama orbital molecular com o rótulo de simetria

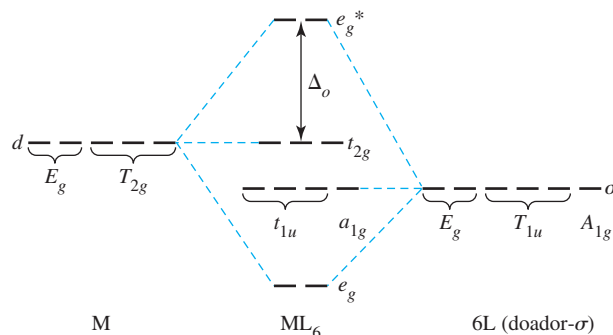


FIGURA 10.4 Interações doador- σ com orbitais d do metal.

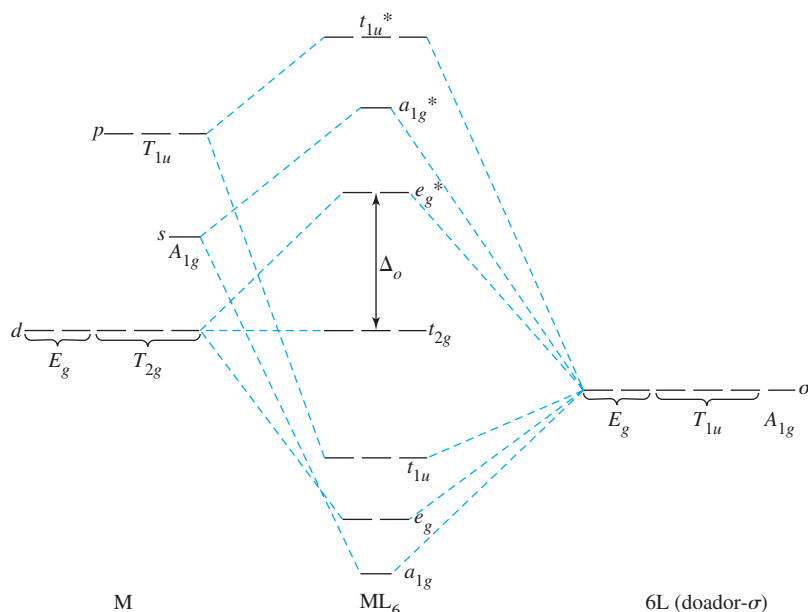


FIGURA 10.5 Interações doador- σ com orbitais s , p e d do metal. Como no Capítulo 5, os rótulos de simetria dos orbitais atômicos são escritos com letras maiúsculas, e os rótulos dos orbitais moleculares, com letras minúsculas. Os seis orbitais de doador ligante preenchidos contribuem com doze elétrons para os seis orbitais moleculares de menor energia neste diagrama. Os elétrons de valência do metal ocupam os orbitais t_{2g} e, possivelmente, e_g^* .

t_{2g} . Em energias mais altas, acima de t_{2g} , os parceiros antiligantes encontram-se com os seis orbitais moleculares ligantes.

Um exemplo de um complexo que pode ser descrito pelo diagrama de nível de energia na Figura 10.5 é o $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ verde. Os seis orbitais ligantes (a_{1g} , e_g , t_{1u}) são ocupados pelos seis pares de elétrons doados pelos ligantes água. Além disso, o íon Ni^{2+} tem oito elétrons d .^{IX} No complexo, seis desses elétrons preenchem os orbitais t_{2g} , e os outros dois elétrons ocupam o e_g^* (separadamente, com *spin* paralelo).

As lindas cores de muitos complexos de metais de transição são devidas em parte à diferença de energia entre os orbitais t_{2g} e e_g^* nestes complexos, que muitas vezes é igual à energia de fótons da luz visível. Em $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ a diferença de energia entre t_{2g} e e_g^* é uma correspondência aproximada à luz vermelha. Consequentemente, quando a luz branca passa através de uma solução de $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, a luz vermelha é absorvida e excita os elétrons do orbital t_{2g} para o e_g^* . A luz que passa, agora com parte de sua luz vermelha removida, é percebida como verde, a cor complementar ao vermelho. Esse fenômeno, que é mais complicado do que a sua descrição que aqui se encontra muito simplificada, será discutido no Capítulo 11.

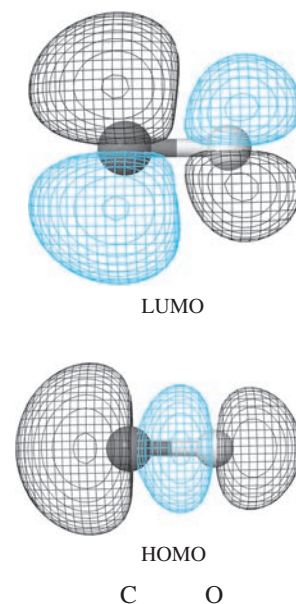
Na Figura 10.5, vemos novamente Δ_o , um símbolo introduzido na teoria do campo cristalino. O símbolo Δ_o também é usado na teoria do campo ligante como uma medida da magnitude das interações metal-ligante.

Interações π

Embora a Figura 10.5 possa ser usada como um guia para descrever os níveis de energia nos complexos octaédricos de metais de transição, ela deve ser modificada quando estiverem envolvidos ligantes que possam participar em interações π com metais. As interações π podem ter efeitos drásticos sobre os orbitais t_{2g} .

$\text{Cr}(\text{CO})_6$ é um exemplo de um complexo octaédrico com ligantes que podem participar em interações tanto σ quanto π com o metal. O ligante CO tem grandes lóbulos no carbono em seus orbitais HOMO (3σ) e LUMO ($1\pi^*$) (Figura 5.13). Ele é eficaz tanto como doador- σ e quanto como aceptor- π . Como um aceptor- π , ele tem dois orbitais π^* ortogonais, ambos os quais podem aceitar a densidade eletrônica dos orbitais metálicos de simetria correspondente.

Mais uma vez é necessário criar uma representação, então usando como base um conjunto de orbitais $12\pi^*$, dois de cada ligante, a partir do conjunto de seis ligantes CO. Na construção dessa representação, é importante ter um esquema de coordenadas consistente, como o da Figura 10.6.



^{IX} Lembre-se que, nos íons de metais de transição, os elétrons de valência são os elétrons d .

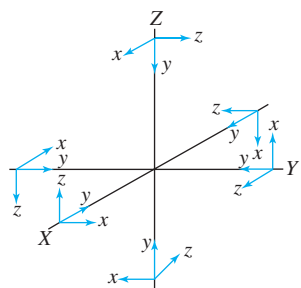


FIGURA 10.6 Sistema de coordenadas para orbitais π octaédricos.

Usando esse conjunto como uma base, a representação Γ_π pode ser obtida:

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
Γ_π	12	0	0	0	-4	0	0	0	0	0

Essa representação pode ser simplificada para $T_{1g} + T_{2g} + T_{1u} + T_{2u}$:

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	
T_{2g}	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1	(xy, xz, yz)
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	(x, y, z)
T_{2u}	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1	

EXERCÍCIO 10.5

Verifique os caracteres de Γ_π e que ele é reduzido para $T_{1g} + T_{2g} + T_{1u} + T_{2u}$

A consequência mais importante dessa análise é que ela gera uma representação que tem simetria T_{2g} , uma correspondência para o conjunto de T_{2g} de orbitais (d_{xy} , d_{xz} e d_{yz}) que é não ligante para ligantes que são somente doadores- σ . Se o ligante for um aceptor- π , tal como CO, o efeito líquido é a diminuição da energia dos orbitais t_{2g} , na formação de orbitais moleculares ligantes e o aumento da energia dos orbitais t_{2g}^* (vacantes), com alta participação dos ligantes, na formação de orbitais antiligantes. A sobreposição de grupo de orbitais T_{1u} de ligantes e o conjunto de orbitais p no metal é relativamente fraca, porque também há uma interação σT_{1u} . Os orbitais T_{1g} e T_{2u} não têm nenhuma correspondência com orbitais de metais e são não ligantes. O resultado geral é mostrado na **Figura 10.7**.

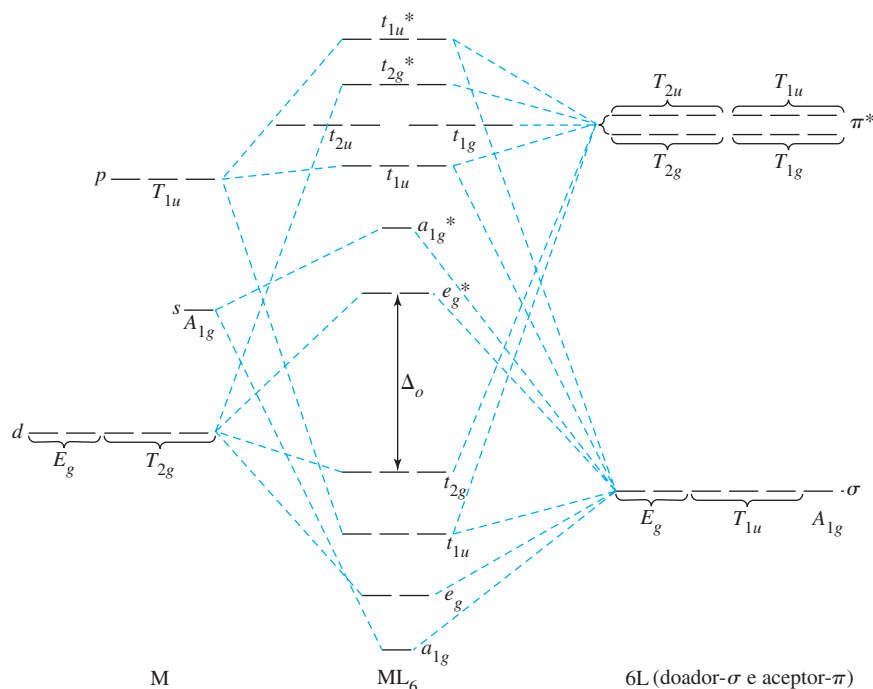


FIGURA 10.7 Interações doador- σ e aceptor- π em um complexo octaédrico.^X Os seis orbitais de doador ligante preenchidos contribuem com doze elétrons para os seis orbitais moleculares de menor energia neste diagrama. Os elétrons de valência do metal ocupam os orbitais t_{2g} agora orbitais ligantes π e, possivelmente, e_g^* .

^X Este diagrama é simplificado. Ele não mostra as interações dos grupos de orbitais CO composto de seus orbitais moleculares ligantes π . Eles também têm simetria $T_{1g} + T_{2g} + T_{1u} + T_{2u}$ e têm energia semelhante ao HOMO do CO. Qualquer ligante com orbitais π^* vacantes também possui orbitais ligantes π preenchidos que podem interagir com o metal. Em complexos com ligantes aceptor- π fortes, o impacto desses orbitais ligantes π sobre a ligação metal-ligante é relativamente pequeno, e essas interações são por vezes ignoradas. Esse fenômeno, chamado doação π , será discutido posteriormente neste capítulo.

Ligantes fortes aceptores- π têm a capacidade de aumentar a magnitude de Δ_o , diminuindo a energia dos orbitais t_{2g} . No exemplo de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ há doze elétrons nos orbitais ligantes a_{1g} , e_g e t_{1u} na parte inferior do diagrama. Estes são formalmente os seis pares de doadores dos ligantes CO que são estabilizadas pela interação com o metal. Os próximos seis elétrons, formalmente de Cr, preenchem os três orbitais t_{2g} , que também são estabilizados (e ligantes) em virtude das interações com o aceptor- π . Como a diferença de energia entre t_{2g} e e_g^* é maior em virtude da capacidade aceptora- π de CO, é preciso mais energia para excitar um elétron entre estes níveis em $\text{Cr}(\text{CO})_6$, que, por exemplo, entre os níveis t_{2g} e e_g^* em $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. De fato, $\text{Cr}(\text{CO})_6$ é incolor e absorve a radiação ultravioleta, porque seus níveis de energia de fronteira estão muito distantes para absorver a luz visível.

Elétrons nos orbitais ligantes inferiores concentram-se em grande parte nos ligantes. É a estabilização desses elétrons dos ligantes a principal responsável pelos ligantes se ligarem ao centro metálico. Os elétrons em níveis mais elevados situam-se geralmente em orbitais com alta contribuição orbital de valência do metal. Esses elétrons são afetados pelos efeitos do campo ligante e determinam detalhes estruturais, propriedades magnéticas, absorções de espectro eletrônico e reatividade do composto de coordenação.

O cianeto também pode participar em interações σ e π em seus compostos de coordenação. Os níveis de energia de CN^- (Figura 10.8) são intermediários entre os de N_2 e CO (Capítulo 5), porque as diferenças de energia entre os orbitais de valência de C e N são menores do que as

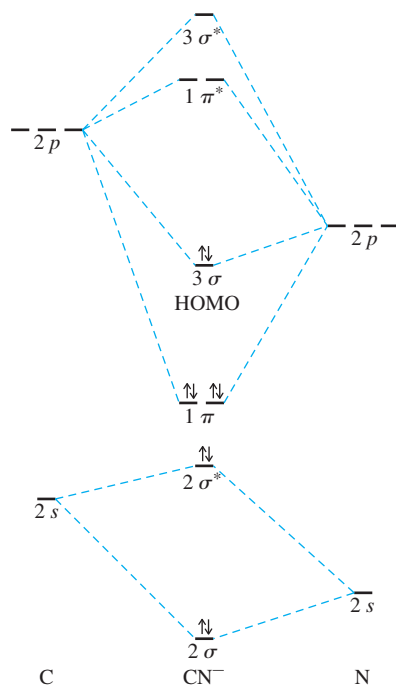


FIGURA 10.8 Níveis de energia do cianeto.

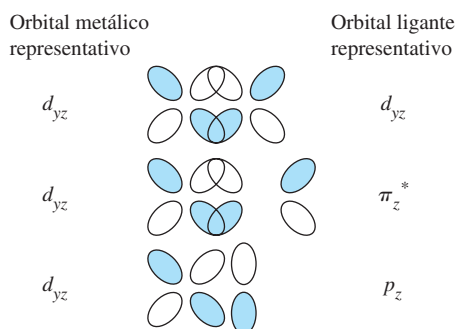


FIGURA 10.9 Sobreposição dos orbitais d , π^* e p com orbitais d do metal. A sobreposição é boa com orbitais ligantes d e π^* , porém mais fraca com orbitais ligantes p .

diferenças correspondentes entre os orbitais de C e O. O HOMO de CN^- é um orbital ligante σ com a densidade eletrônica concentrada sobre o carbono. Este é o orbital doador do CN^- usado para formar orbitais σ nos cianetos complexos. Os LUMOs de CN^- são dois orbitais π^* vacantes que podem ser usados para ligação π com o metal. Uma comparação esquemática da sobreposição π de vários orbitais dos ligantes com orbitais d metálicos é mostrada na **Figura 10.9**.

Os orbitais π^* CN^- dos ligantes têm energias superiores aos t_{2g} orbitais (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) do metal, com os quais eles se sobrepõem. Consequentemente, quando eles formam orbitais moleculares, os orbitais ligantes têm menos energia do que os orbitais t_{2g} metálicos iniciais. Os orbitais antiligantes correspondentes têm mais energia do que os orbitais e_g^* . Os elétrons d do metal ocupam os orbitais ligantes, resultando em um maior Δ_o e aumento da ligação metal-ligante, conforme mostrado na **Figura 10.10(a)**. Uma estabilização eletrônica significativa pode resultar desta ligação π . Esta **ligação π metal-para-ligante** ($\text{M} \rightarrow \text{L}$) é também chamada de **ligação de retrodoação π** . Na ligação de retrodoação, elétrons de orbitais d do metal (elétrons que seriam localizados no metal se estivessem envolvidas exclusivamente interações σ) agora ocupam orbitais π com contribuição dos ligantes. Por meio dessa interação π , o metal transfere parte da densidade de elétrons “de volta” para os ligantes em contraste com as interações σ , nas quais o metal é o aceptor e os ligantes atuam como doadores. Ligantes que possuem orbitais vacantes que podem envolver o metal nessas interações π , portanto, são chamados de aceptores- π (ou π -aceptores).

Foi mencionado anteriormente que qualquer ligante com orbitais π^* também terá orbitais π que podem interagir com o metal. Embora o impacto das interações deste último seja relativamente modesto quando ligantes aceptores- π são empregados, orbitais π preenchidos podem ter um aspecto muito importante da estrutura eletrônica com ligantes que são aceptores- π fracos. Por exemplo, ligantes tais como F^- ou Cl^- têm elétrons em orbitais p que não são usados para ligação σ , mas formam a base dos grupos orbitais com simetria $T_{1g} + T_{2g} + T_{1u} + T_{2u}$ nos complexos octaédricos.^{XI} Esses orbitais T_{2g} preenchidos interagem com os orbitais T_{2g} do metal para gerar um conjunto de ligantes e antiligantes. Estes orbitais ligantes t_{2g} , com alta contribuição de

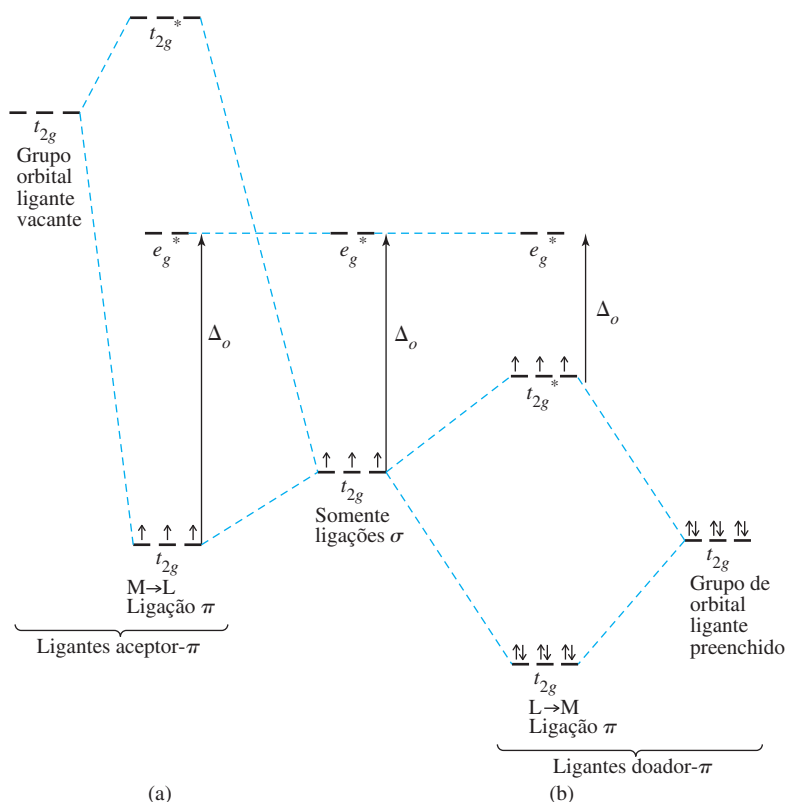


FIGURA 10.10 Efeitos da ligação π sobre Δ_o usando um íon d^3 . A Figura 10.10(a) é representativa de $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$, e a Figura 10.10(b) é representativa de $[\text{CrF}_6]^{3-}$.

^{XI} Estes são elétrons que seriam representados como pares isolados nos haletos em uma estrutura de Lewis do composto de coordenação. Esses ligantes são pouco aceptores- π , porque os orbitais ligantes vacantes necessários são também ricos em energia para envolver-se em interações significativas com o metal.

orbital do ligante, fortalecem um pouco a ligação ligante-metal, e os níveis t_{2g}^* correspondentes, com alta de contribuição orbital d do metal, aumentam sua energia e são antiligantes. Isso reduz Δ_o (Figura 10.10(b)) e os elétrons d do íon metálico ocupam os orbitais t_{2g}^* mais altos. Isso é descrito como **ligação π ligante-para-metal ($L \rightarrow M$)**, com os elétrons π dos ligantes sendo doados ao íon metálico. Os ligantes que participam em tais interações são chamados de ligantes **doadores- π** . A diminuição da energia dos orbitais ligantes é parcialmente contrabalanceada pelo aumento da energia dos orbitais t_{2g}^* . A doação combinada de σ e π dos ligantes confere ao metal carga mais negativa, que pode ser resistida pelos metais com base na sua eletronegatividade relativamente baixa. No entanto, assim como ocorre com qualquer interação orbital, a doação π ocorrerá na medida necessária para reduzir a energia eletrônica total do complexo.

Globalmente, os orbitais p dos ligantes preenchidos, ou mesmo orbitais π^* preenchidos, que têm energias compatíveis com os orbitais de valência do metal, resultam em ligação $\pi L \rightarrow M$ e Δ_o menor para o complexo. Os orbitais π ou d vacantes de alta energia em ligantes com energias comparáveis em relação aos orbitais de valência do metal podem resultar em ligação $\pi M \rightarrow L$ e maior Δ_o para o complexo. Ligação π ligante-para-metal extensa geralmente favorece as configurações de *spin* alto, e a ligação π metal-para-ligante favorece as configurações de *spin* baixo, compatíveis com o efeito sobre Δ_o causado por essas interações.^{XII}

Parte do efeito estabilizador da ligação de retrodoação π é um resultado da transferência de carga negativa, afastando-a do centro metálico. O metal, com eletronegatividade relativamente baixa, aceita elétrons dos ligantes que formam as ligações σ . O metal fica então com uma densidade eletrônica relativamente grande. Quando os orbitais π ligantes vacantes podem ser usados para transferir parte da densidade eletrônica de volta para os ligantes, o resultado final é uma ligação metal-ligante mais forte e aumento da estabilização eletrônica para o complexo. No entanto, como os orbitais t_{2g} mais baixos são em grande parte compostos de orbitais de ligantes π^* antiligantes, a ocupação desses orbitais por *retrodoação* resulta no enfraquecimento da ligação π dentro do ligante. Esses ligantes aceptores- π são extremamente importantes na química organometálica e serão discutidos no Capítulo 13.

10.3.2 Divisão de orbital e *spin* eletrônico

Em compostos de coordenação octaédricos, os elétrons dos ligantes preenchem todos os seis orbitais moleculares ligantes, e os elétrons de valência dos metais ocupam os orbitais t_{2g} e e_g^* . Os ligantes cujos orbitais interagem fortemente com os orbitais de metais são chamados de **ligantes de campo forte**. Com eles, a separação entre orbitais t_{2g} e e_g^* (Δ_o) é grande. Os ligantes com interações fracas são chamados de **ligantes de campo fraco**; a separação entre os orbitais t_{2g} e e_g^* (Δ_o) é menor. Para centros de metal d^0 até d^3 e d^8 até d^{10} , somente a configuração de elétron único é possível. Por outro lado, centros de metal d^4 até d^7 apresentam estados de *spin* alto e *spin* baixo, como mostrado na Tabela 10.5. Campos ligantes fortes geram complexos de *spin* baixo, e campos ligantes fracos produzem complexos de *spin* alto.

A terminologia para essas configurações é resumida da seguinte forma:

Campo ligante forte $\rightarrow \Delta_o$ grande $\rightarrow$ *spin* baixo

Campo ligante fraco $\rightarrow \Delta_o$ pequena $\rightarrow$ *spin* alto

A energia de emparelhamento de dois elétrons depende da energia coulombiana de repulsão entre dois elétrons na mesma região do espaço, Π_c e a energia de troca mecânica quântica, Π_e (Seção 2.2.3). A relação entre a separação do nível de energia t_{2g} e e_g^* , a energia coulombiana, e a energia de troca – Δ_o , Π_c e Π_e , respectivamente – determina a configuração orbital dos elétrons. A configuração com a menor energia total é o estado fundamental para o complexo. Como Π_c envolve repulsões elétron-elétron nos orbitais, o aumento em Π_c aumenta a energia de uma configuração, reduzindo assim a sua estabilidade. Um aumento na Π_e corresponde a um aumento no número de trocas de elétrons com *spin* paralelo e aumento na estabilidade de uma configuração.

^{XII} As configurações de *spin* baixo e *spin* alto serão discutidas na Seção 10.3.2.

TABELA 10.5 Estados de *spin* e força do campo ligante

Complexos com ligantes de campo fraco (<i>spin</i> alto)									
Δ_o	$\begin{array}{c} \text{---} \\ \uparrow \text{---} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{---} \\ \uparrow \uparrow \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{---} \\ \uparrow \uparrow \uparrow \end{array}$	$\begin{array}{c} \uparrow \text{---} \\ \uparrow \uparrow \uparrow \end{array}$	$\begin{array}{c} \uparrow \uparrow \\ \uparrow \uparrow \uparrow \end{array}$	d^4	$\begin{array}{c} \uparrow \uparrow \\ \uparrow \uparrow \uparrow \end{array}$	d^5	
	d^1	d^2	d^3						
Δ_o	$\begin{array}{c} \uparrow \uparrow \\ \uparrow \uparrow \uparrow \end{array}$	$\begin{array}{c} \uparrow \uparrow \\ \uparrow \uparrow \uparrow \end{array}$	$\begin{array}{c} \uparrow \uparrow \\ \uparrow \uparrow \uparrow \end{array}$	$\begin{array}{c} \uparrow \uparrow \\ \uparrow \uparrow \uparrow \end{array}$	$\begin{array}{c} \uparrow \uparrow \\ \uparrow \uparrow \uparrow \end{array}$	d^6	$\begin{array}{c} \uparrow \uparrow \\ \uparrow \uparrow \uparrow \end{array}$	d^7	$\begin{array}{c} \uparrow \uparrow \\ \uparrow \uparrow \uparrow \end{array}$
Complexos com ligantes de campo forte (<i>spin</i> baixo)									
Δ_o	$\begin{array}{c} \text{---} \\ \uparrow \text{---} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{---} \\ \uparrow \uparrow \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{---} \\ \uparrow \uparrow \uparrow \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{---} \\ \uparrow \uparrow \uparrow \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{---} \\ \uparrow \uparrow \uparrow \end{array}$	d^4	$\begin{array}{c} \text{---} \\ \uparrow \uparrow \uparrow \end{array}$	d^5	
	d^1	d^2	d^3						
Δ_o	$\begin{array}{c} \text{---} \\ \uparrow \uparrow \uparrow \end{array}$	$\begin{array}{c} \uparrow \text{---} \\ \uparrow \uparrow \uparrow \end{array}$	$\begin{array}{c} \uparrow \uparrow \\ \uparrow \uparrow \uparrow \end{array}$	$\begin{array}{c} \uparrow \uparrow \\ \uparrow \uparrow \uparrow \end{array}$	$\begin{array}{c} \uparrow \uparrow \\ \uparrow \uparrow \uparrow \end{array}$	d^6	$\begin{array}{c} \uparrow \uparrow \\ \uparrow \uparrow \uparrow \end{array}$	d^7	$\begin{array}{c} \uparrow \uparrow \\ \uparrow \uparrow \uparrow \end{array}$

Por exemplo, um centro metálico d^5 poderia ter cinco elétrons desemparelhados, três em orbitais t_{2g} e dois em e_g , como um caso de *spin* alto; ou poderia ter apenas um elétron desemparelhado, com todos os cinco elétrons nos níveis t_{2g} , como um caso de *spin* baixo. As possibilidades para todos os casos, d^1 até d^{10} , são mostradas na **Tabela 10.5**.

EXEMPLO 10.1

Determine as energias de troca para íons d^6 de *spin* alto e *spin* baixo em um complexo octaédrico.

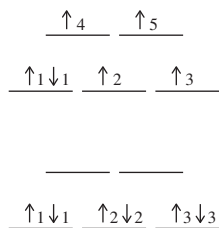
No complexo de *spin* alto, os *spins* dos elétrons são mostrados à direita. Os cinco elétrons têm pares intercambiáveis 1-2, 1-3, 2-3 e 4-5, para um total de quatro. A energia de troca, portanto, é $4\Pi_e$. Somente elétrons com a mesma energia podem ser trocados.

No complexo de *spin* baixo, como mostrado à direita, cada conjunto de três elétrons com o mesmo *spin* tem pares intercambiáveis 1-2, 1-3 e -2-3, para um total de seis, e a energia de troca é $6\Pi_e$.

A diferença entre os complexos de *spin* alto e *spin* baixo são os dois pares intercambiáveis, e a configuração de *spin* baixo é estabilizada principalmente através de sua contribuição de troca.

EXERCÍCIO 10.6 Determine a energia de troca para um íon de d^5 , tanto como complexo de *spin* alto quanto de *spin* baixo.

Em relação ao total de energia de emparelhamento Π , Δ_o é fortemente dependente do metal e dos ligantes. A **Tabela 10.6** apresenta valores de Δ_o para íons aquosos, nos quais a água é um



ligante de campo relativamente fraco (Δ_o pequeno). O número de elétrons desemparelhados no complexo depende do equilíbrio entre Δ_o e Π :

Quando $\Delta_o > \Pi$, o emparelhamento de elétrons nos níveis mais baixos resulta em menor energia eletrônica para o complexo. A configuração de *spin* baixo é mais estável.

Quando $\Delta_o < \Pi$, o emparelhamento de elétrons nos níveis mais baixos pode aumentar a energia eletrônica para o complexo. A configuração de *spin* baixo é mais estável.

Na Tabela 10.6, somente $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ tem Δ_o próximo do tamanho de Π , e $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ é o único aqua complexo de *spin* baixo. Todos os outros íons de metais de transição da primeira fileira requerem um ligante de campo mais forte que a água para atingir um estado fundamental eletrônico de configuração de *spin* baixo. As energias Δ_o e Π tabuladas para $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ indicam que as magnitudes relativas destes valores fornecem um quadro conceitual útil para explicar os estados de *spin* alto e baixo, mas que as medições experimentais, tais como a determinação da suscetibilidade magnética, fornecem os dados mais confiáveis para avaliar as configurações eletrônicas. Comparar Δ_o com Π é uma forma aproximada para explicar as configurações de *spin* alto versus *spin* baixo. As referências na Tabela 10.6 descrevem outros fatores importantes que determinam o estado fundamental eletrônico.

Em geral, a força da interação ligante-metal é maior para metais com cargas mais elevadas. Isto pode ser visto na tabela: Δ_o para íons 3+ é maior do que para íons 2+. Além disso, os valores para íons d^5 são menores do que para íons d^4 e d^6 .

Outro fator que influencia as configurações eletrônicas é a posição do metal na tabela periódica. Metais da segunda e terceira séries de transição formam complexos de *spin* baixo mais facilmente do que os metais da primeira série de transição. Esta é uma consequência de dois efeitos sinérgicos: um é a maior sobreposição entre os maiores orbitais $4d$ e $5d$ e os orbitais dos ligantes, e o outro é uma diminuição da energia de emparelhamento devido ao maior volume disponível para elétrons nos orbitais $4d$ e $5d$ em comparação com os orbitais $3d$.

TABELA 10.6 Divisão de orbital (Δ_o , cm^{-1}) e energia média de emparelhamento (Π , cm^{-1}) para íons aquosos

	Íon	Δ_o	Π	Íon	Δ_o	Π
d^1				Ti^{3+}	18800	
d^2				V^{3+}	18400	
d^3	V^{2+}	12300		Cr^{3+}	17400	
d^4	Cr^{2+}	9250	23500	Mn^{3+}	15800	28000
d^5	Mn^{2+}	7850 ^b	25500	Fe^{3+}	14000	30000
d^6	Fe^{2+}	9350	17600	Co^{3+}	16750	21000
d^7	Co^{2+}	8400	22500	Ni^{3+}		27000
d^8	Ni^{2+}	8600				
d^9	Cu^{2+}	7850				
d^{10}	Zn^{2+}	0				

Fontes dos dados: D. A. Johnson e P. G. Nelson, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 5666; D. A. Johnson e P. G. Nelson, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 4949; D. S. McClure. O efeito dos orbitais interinos nas propriedades termodinâmicas, in T. M. Dunn, D. S. McClure e R. G. Pearson, *Some Aspects of Crystal Field Theory*, Harper & Row, New York, 1965, p. 82.

^b Valor estimado

10.3.3 Energias de estabilização do campo ligante

A diferença entre (1) a energia da configuração eletrônica $t_{2g}^x e_g^y$ resultante da divisão do campo ligante e (2) a energia hipotética da configuração eletrônica $t_{2g}^x e_g^y$ com todos os cinco orbitais degenerados e igualmente povoados é chamada de **energia de estabilização do campo ligante (EECL)**. A EECL é uma forma tradicional de calcular a estabilização dos elétrons d por causa do ambiente metal-ligante. Uma maneira comum de determinar a EECL é mostrada para d^4 na **Figura 10.11**.

A interação dos orbitais d do metal com os orbitais dos ligantes resulta em menor energia para o conjunto de orbitais t_{2g} ($-\frac{2}{5} \Delta_o$ em relação à energia média dos cinco orbitais t_{2g} e e_g) e aumento

da energia para o conjunto e_g ($\frac{3}{5} \Delta_o$). Então, a EECL total de um sistema de elétron único seria $-\frac{2}{5} \Delta_o$ e a EECL total de um sistema de quatro elétrons de *spin* alto seria $\frac{3}{5} \Delta_o + 3(-\frac{2}{5} \Delta_o) = -\frac{3}{5} \Delta_o$. Cotton desenvolveu um método alternativo para chegar a essas energias.¹²

EXERCÍCIO 10.7

Determine a EECL para um íon d^6 para casos tanto de *spin* alto quanto de *spin* baixo.

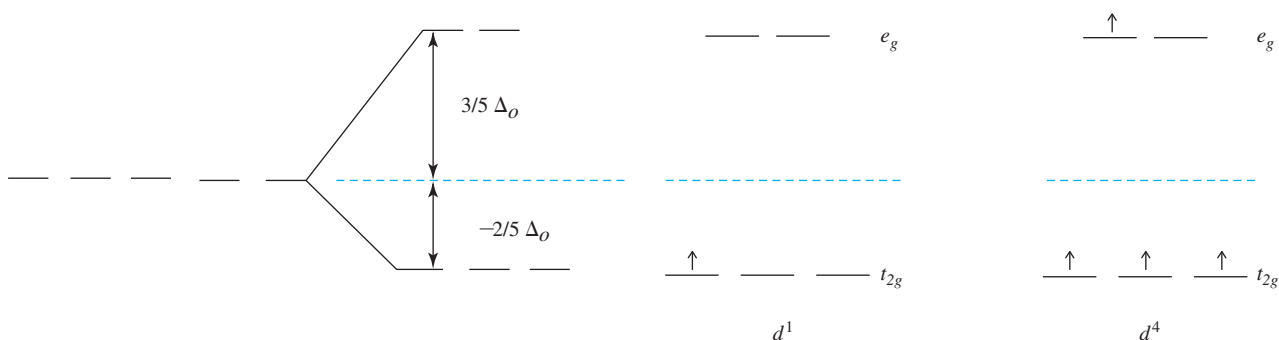


FIGURA 10.11 Divisão das energias orbitais em um campo ligante.

TABELA 10.7 Energias de estabilização de campo de ligante

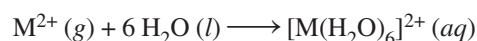
Número de elétrons d	Arranjo de campo fraco					EECL (Δ_o)	Energia coulombiana	Troca de energia
	t_{2g}	e_g						
1	↑					$-\frac{2}{5}$		
2	↑	↑				$-\frac{4}{5}$		Π_e
3	↑	↑	↑			$-\frac{6}{5}$		$3\Pi_e$
4	↑	↑	↑	↑		$-\frac{3}{5}$		$3\Pi_e$
5	↑	↑	↑	↑	↑	0		$4\Pi_e$
6	↑↓	↑	↑	↑	↑	$-\frac{2}{5}$	Π_c	$4\Pi_e$
7	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	$-\frac{4}{5}$	$2\Pi_c$	$5\Pi_e$
8	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	$-\frac{6}{5}$	$3\Pi_c$	$7\Pi_e$
9	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	$-\frac{3}{5}$	$4\Pi_c$	$7\Pi_e$
10	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	0	$5\Pi_c$	$8\Pi_e$

Número de elétrons d	Arranjo de campo forte					EECL (Δ_o)	Energia coulombiana	Troca de energia	Campo forte – campo fraco
	t_{2g}	e_g							
1	↑					$-\frac{2}{5}$			0
2	↑	↑				$-\frac{4}{5}$		Π_e	0
3	↑	↑	↑			$-\frac{6}{5}$		$3\Pi_e$	0
4	↑↓	↑	↑			$-\frac{8}{5}$	Π_c	$3\Pi_e$	$-\Delta_o + \Pi_c$
5	↑↓	↑↓	↑			$-\frac{10}{5}$	$2\Pi_c$	$4\Pi_e$	$-2\Delta_o + 2\Pi_c$
6	↑↓	↑↓	↑↓			$-\frac{12}{5}$	$3\Pi_c$	$6\Pi_e$	$-2\Delta_o + 2\Pi_c + 2\Pi_e$
7	↑↓	↑↓	↑↓	↑		$-\frac{9}{5}$	$3\Pi_c$	$6\Pi_e$	$-\Delta_o + \Pi_c + \Pi_e$
8	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	$-\frac{6}{5}$	$3\Pi_c$	$7\Pi_e$	0
9	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	$-\frac{3}{5}$	$4\Pi_c$	$7\Pi_e$	0
10	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	0	$5\Pi_c$	$8\Pi_e$	0

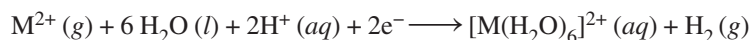
Nota: além de EECL, cada par formado tem uma energia coulombiana positiva, Π_c , e cada conjunto de dois elétrons com o mesmo *spin* tem uma energia de troca negativa, Π_e . Quando $\Delta_o > \Pi_c$ para d^4 ou d^5 , ou quando $\Delta_o > \Pi_c + \Pi_e$ para d^6 ou d^7 , o arranjo de campo forte (*spin* baixo) é favorecido.

A **Tabela 10.7** mostra os valores da EECL para complexos octaédricos com ligações σ com 1-10 elétrons d em ambos os arranjos de *spin* alto e de *spin* baixo. As colunas finais mostram as energias de emparelhamento e a diferença em EECL entre complexos de *spin* baixo e de *spin* alto com o mesmo número total de elétrons d . Para um a três e oito a dez elétrons, não há nenhuma diferença no número de elétrons desemparelhados ou na EECL. Para quatro a sete elétrons, há uma diferença significativa em ambos os casos, e arranjos de *spin* alto e de *spin* baixo são possíveis.

Um exemplo famoso da EECL em dados termodinâmicos aparece na entalpia exotérmica de hidratação de íons bivalentes da primeira série de transição, considerados como tendo seis aqua ligantes:



Dados experimentais sobre entalpias de hidratação foram medidos para reações relacionadas à forma:¹³



Espera-se que os íons de metais de transição apresentem reações de hidratação cada vez mais exotérmicas (ΔH mais negativo) em toda a série de transição. Esta previsão baseia-se no raio iônico decrescente com o aumento da carga nuclear, levando a cada íon ser uma fonte mais concentrada de carga positiva, por sua vez, resultando em um aumento esperado da atração eletrostática para os ligantes. Assim, pode-se esperar que um gráfico de ΔH para reações de hidratação, atravessando uma fileira de metais de transição mostre uma diminuição constante à medida que a interação íon metálico-ligante torna-se mais forte. Em vez disso, as entalpias mostram a forma característica de dupla alça mostrada na **Figura 10.12**, com os íons d^3 e d^8 exibindo valores de ΔH significativamente mais negativos do que esperado unicamente com base na diminuição do raio iônico. A Tabela 10.7 mostra que essas configurações em uma disposição de ligante octaédrico de campo fraco resultam na maior magnitude de EECL.

A curva quase linear das variações “esperadas” para a entalpia é mostrada por linhas azuis tracejadas na figura para reações de hidratação dos íons M^{2+} e M^{3+} . As diferenças entre esta curva e os valores experimentais com dupla convexidade são aproximadamente iguais aos valo-

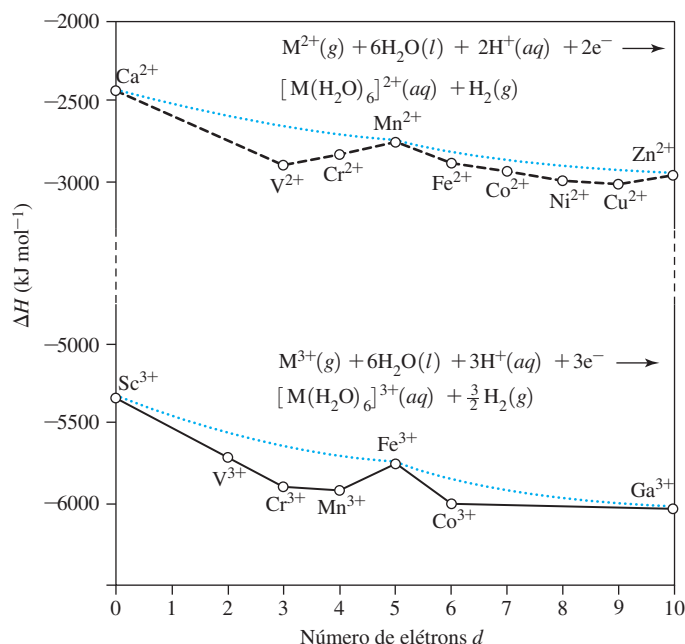


FIGURA 10.12 Entalpias de hidratação de íons de metal de transição. As curvas mais baixas mostram valores experimentais para íons individuais; as curvas superiores azuis resultam quando EECL, bem como as contribuições de divisão *spin*-órbita, um efeito de relaxamento pela contração da distância metal-ligante e da energia de repulsão intereletrônica, são subtraídos. (Dados de J. D. A. Johnson e P. G. Nelson, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 5666 [dados M^{2+}]; D. A. Johnson e P. G. Nelson, *Inorg. Chem.*, **1999**, 4949 [dados M^{3+}].)

res EECL na Tabela 10.7 para complexos de *spin* alto,¹⁴ com correções para (1) acoplamento *spin*-órbita (0 a 16 kJ mol⁻¹),^{XIII} (2) um efeito de relaxamento causado pela contração da distância metal-ligante (0 a 24 kJ mol⁻¹) e (3) uma energia de repulsão intereletrônica^{XIV} que depende das interações de troca entre elétrons com os mesmos *spins* (0 a -19 kJ mol⁻¹ para M²⁺, 0 a -156 kJ mol⁻¹ para M³⁺).¹⁵ Além disso, pequenas correções devem ser feitas para os casos em que os complexos sofrem distorção de Jahn-Teller. Essas correções afetam a forma da curva para os valores corrigidos significativamente para refletir a tendência prevista com base no raio iônico crescente, após a EECL para cada complexo ser levado em conta. Coletivamente, eles representam grande parte da diferença entre os valores experimentais de ΔH e os valores que se esperaria unicamente com base nas atrações eletrostáticas entre os íons metálicos e ligantes.

Mais uma consideração é necessária para compreender as tendências dessas entalpias. As energias de repulsão intereletrônicas para elétrons em orbitais atômicos de valência do metal são diferentes e mais elevadas do que para esses elétrons em orbitais do composto de coordenação. A redução deste termo de repulsão entre o complexo e o íon livre é uma função tanto dos ligantes quanto do íon metálico. A magnitude desta redução, às vezes chamada de *efeito nefelauxético*, é usada para avaliar o grau de covalência das interações metal-ligante. Não deveria ser surpreendente o fato de os ligantes mais moles geralmente resultarem em um efeito nefelauxético maior do que os ligantes mais duros. A diminuição relativa da energia de repulsão intereletrônica (a diferença entre estes termos dentro do íon livre e do complexo) tende a ser maior, conforme o estado de oxidação do metal aumenta. Essa diminuição contribui para entalpias mais negativas para a formação do complexo com íons metálicos com maior estado de oxidação. No caso dos complexos hexa-aqua de íons 3+ de metais de transição, o efeito nefelauxético melhorado em relação aos íons 2+ de metais de transição contribui para as maiores diferenças de magnitude entre os valores experimentais e os valores corrigidos para estas duas séries de íons na Figura 10.12.

A EECL fornece uma abordagem quantitativa para avaliar a estabilidade relativa das configurações eletrônicas de *spin* baixo e alto. É também a base para nossa discussão sobre os espectros destes complexos (Capítulo 11). As medições de Δ_o são comumente fornecidas em estudos destes complexos, com uma meta de eventualmente permitir uma melhor compreensão das interações metal-ligante.

10.3.4 Complexos quadrado-planares

Os complexos quadrado-planares são extremamente importantes na química inorgânica, e discutiremos agora a ligação nestes complexos do ponto de vista da teoria do campo ligante.

Ligação σ

O complexo quadrado-planar $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, com simetria D_{4h} , fornece um exemplo instrutivo de como essa abordagem pode ser estendida para outras geometrias. Os eixos para os átomos dos ligantes são escolhidos por conveniência. O eixo *y* de cada ligante é direcionado para o átomo central, o eixo *x* está no plano da molécula e o eixo *z* é paralelo ao eixo C_4 e perpendicular ao plano da molécula, como mostrado na Figura 10.13. O conjunto de orbitais p_y dos ligantes é usado na ligação σ . Ao contrário do caso octaédrico, existem dois conjuntos distintamente dife-

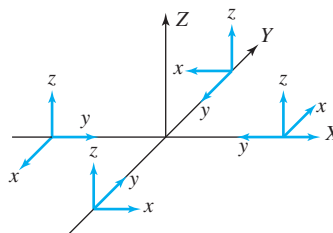


FIGURA 10.13 Sistema de coordenadas para orbitais quadrado-planares.

^{XIII} O acoplamento *spin*-órbita é discutido na Seção 11.2.1.

^{XIV} Este termo de repulsão é quantificado pelo parâmetro Racah descrito na Seção 11.3.3.

TABELA 10.8 Representações e simetria orbital para complexos quadrado-planares

D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2, z^2$
A_{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1		$x^2 - y^2$
B_{1g}	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1		xy
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1		(xz, yz)
E_g	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1		
B_{1u}	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1		
B_{2u}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	z	
E_u	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0		
E_u	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0	(x, y)	

D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
$\Gamma_\sigma (y)$	4	0	0	2	0	0	0	4	2	0
$\Gamma_{ } (x)$	4	0	0	-2	0	0	0	4	-2	0
$\Gamma_{\perp} (z)$	4	0	0	-2	0	0	0	-4	2	0

$\Gamma_\sigma = A_{1g} + B_{1g} + E_u$	(σ) Encaixe dos orbitais ao átomo central: $s, d_{z^2}, d_{x^2-y^2}, (p_x, p_y)$
$\Gamma_{ } = A_{2g} + B_{2g} + E_u$	($ $) Encaixe dos orbitais ao átomo central: $d_{xy}, (p_x, p_y)$
$\Gamma_{\perp} = A_{2u} + B_{2u} + E_g$	($\perp$) Encaixe dos orbitais ao átomo central: $p_z, (d_{xz}, d_{yz})$

rentes de potenciais orbitais de ligação π , o conjunto paralelo ($\pi_{||}$ ou p_x , no plano molecular) e o conjunto perpendicular ($\pi_{\perp}$ ou p_z , perpendicular ao plano). As técnicas do Capítulo 4 podem ser aplicadas para encontrar as representações que se encaixam nas simetrias de cada conjunto de orbitais. A **Tabela 10.8** mostra os resultados.

Os orbitais metálicos correspondentes para a ligação s na primeira série de transição são aqueles com lóbulos nas direções x e y , $3d_{x^2-y^2}$, $4p_x$ e $4p_y$, com alguma contribuição de $3d_{z^2}$ e $4s$ menos direcionados. Ignorando os outros orbitais neste momento, podemos construir o diagrama de nível de energia para as ligações s , como na **Figura 10.14**. O diagrama quadrado-planar da Figura 10.14 é mais complexo que o diagrama octaédrico da Figura 10.5. A menor simetria resulta em conjuntos de orbitais com menos degeneração do que no caso octaédrico. A simetria D_{4h} divide os orbitais d em três representações únicas (a_{1g} , b_{1g} e b_{2g} , para d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$ e d_{xy} , respectivamente) e e_g degenerada para o par d_{xz} , d_{yz} . Os níveis b_{2g} e e_g são não ligantes (nenhum orbital do ligante coincide com sua simetria) e a diferença entre eles e o nível a_{1g} antiligante corresponde ao Δ .

EXERCÍCIO 10.8

Derive as representações redutíveis para a ligação quadrada-planar e mostre que suas representações irredutíveis componentes são as da Tabela 10.8.

Ligação π

Os orbitais de ligação π também são mostrados na Tabela 10.8. O orbital $d_{xy}(b_{2g})$ interage com os orbitais dos ligantes $p_x(\pi_{||})$ e os orbitais d_{xz} e $d_{yz}(e_g)$ interagem com os orbitais dos ligantes $p_z(\pi_{\perp})$, como mostrado na **Figura 10.15**. O orbital b_{2g} situa-se no plano da molécula e os dois orbitais e_g têm lóbulos acima e abaixo do plano. Os resultados dessas interações são mostrados na **Figura 10.16**, como calculado para $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$.

FIGURA 10.14 Orbitais moleculares D_{4h} , apenas orbitais σ . Baseado em *Orbital Interactions in Chemistry*, p. 296. Os quatro pares de elétrons de orbitais do σ ocupam os quatro orbitais moleculares mais baixos, e os elétrons de valência do metal ocupam os orbitais não ligantes e orbitais antiligantes dentro da região enquadrada.

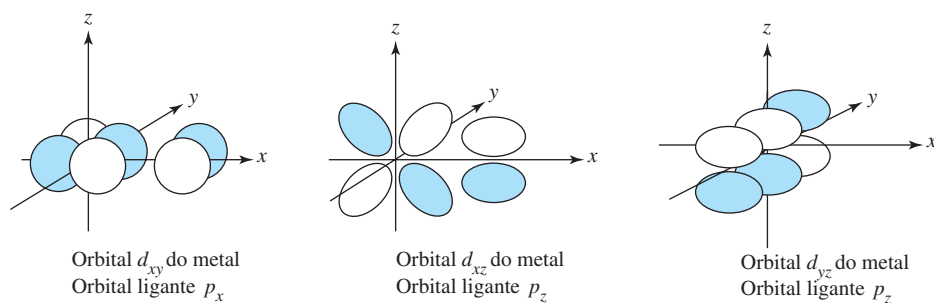
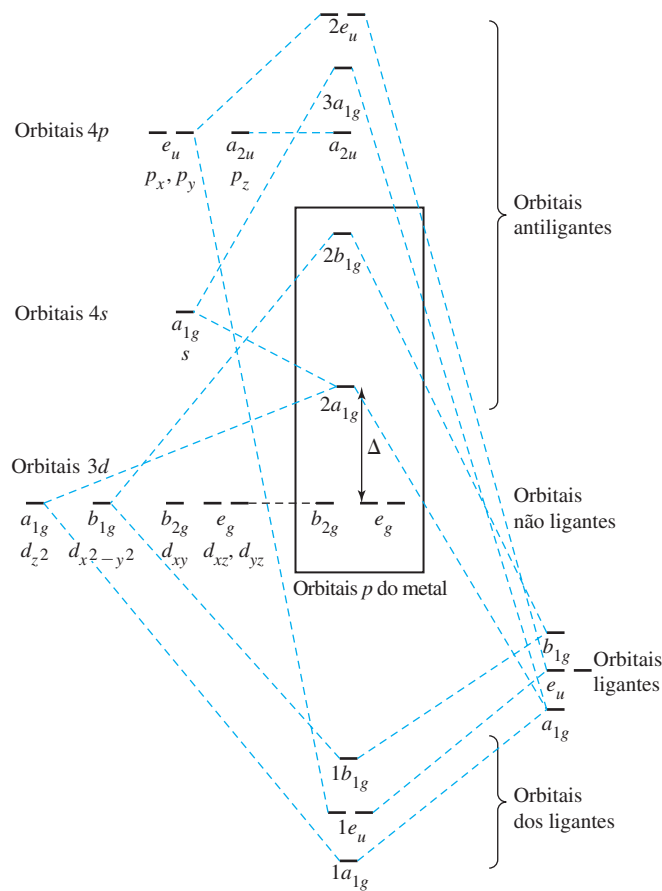


FIGURA 10.15 Interações de ligação π em moléculas D_{4h} .

Esse diagrama enfatiza como os orbitais moleculares podem ser tão complexos!^{XV} No entanto, aspectos chave dos orbitais podem ser descobertos examinando-se os conjuntos de orbitais definidos nos quadros:

O conjunto de menor energia contém orbitais σ ligantes, como na Figura 10.14. Oito elétrons dos orbitais ligantes doadores- σ irão preenchê-los.

O próximo conjunto de maior energia tem orbitais com contribuições de oito orbitais doadores- π , por exemplo, orbitais preenchidos π em CN^- ou pares isolados em um haleto. Sua interação com os orbitais metálicos é pequena e tem o efeito final de diminuir a diferença de energia entre os orbitais do próximo conjunto de maior energia.

^{XV} Além disso, esses diagramas de complexos *homoléticos* (com todos os ligantes idênticos) são mais simples do que os de complexos *heteroléticos* com variação dentro do conjunto de ligantes. O método de sobreposição angular (Seção 10.4) fornece uma estratégia para a estimativa das informações sobre a estrutura eletrônica para complexos heteroléticos.

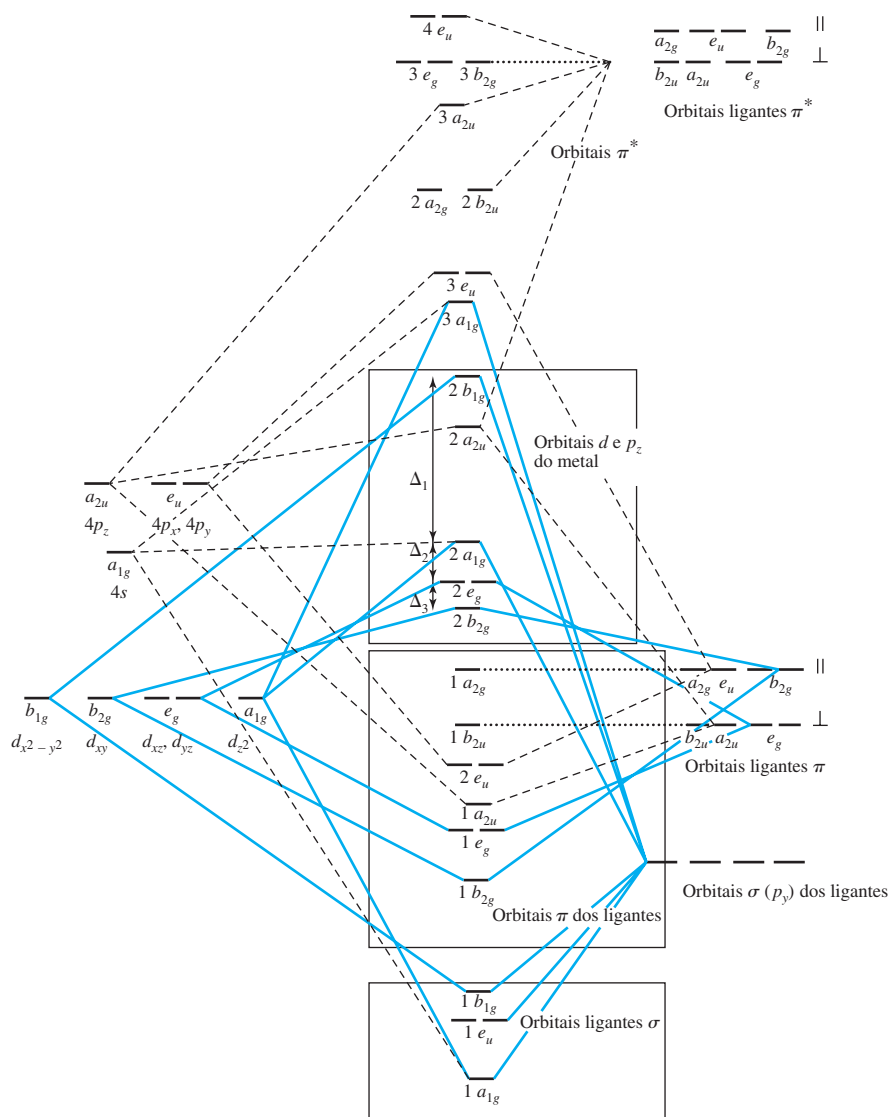


FIGURA 10.16 Orbitais moleculares D_{4h} , incluindo orbitais π . Interações com orbitais d metálicos são indicadas por linhas contínuas, as interações com orbitais s e p de metais, por linhas tracejadas, e orbitais não ligantes, por linhas pontilhadas.

O terceiro conjunto tem orbitais com alta contribuição do metal e um orbital a_{2u} originado principalmente do orbital p_z do metal, modificado pela interação com os orbitais dos ligantes. As diferenças de energia entre os orbitais neste conjunto são denominadas Δ_1 , Δ_2 e Δ_3 em ordem decrescente. A ordem destes orbitais foi descrita de várias maneiras, dependendo do método computacional usado.¹⁶ Em todos os casos, há acordo que os orbitais b_{2g} , e_g e a_{1g} são baixos dentro deste conjunto e têm pequenas diferenças de energia; e o orbital b_{1g} tem uma energia muito maior do que todos os outros. Em $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$, b_{1g} é descrito como tendo mais energia que a_{2u} (principalmente do p_z do metal).

As energias relativas dos orbitais moleculares derivados de interações orbitais d variam com os diferentes metais e ligantes. Por exemplo, a ordem em $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ está de acordo com os orbitais d na Figura 10.16 ($x^2 - y^2 \gg z^2 > xz, yz > xy$), mas o a_{2u} , envolvendo uma interação p_z em $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, é calculado para ter mais energia do que $d_{x^2 - y^2}(b_{1g})$.¹⁷

Os demais orbitais de alta energia são importantes apenas em estados excitados e não serão mais considerados.

As partes importantes da Figura 10.16 são esses grandes conjuntos. Dois elétrons de cada ligante formam as ligações σ , os próximos quatro elétrons de cada ligante podem fazer ligação π fracamente ou permanecer essencialmente não ligantes, e os elétrons restantes do metal ocupam o terceiro conjunto. No caso de Ni^{2+} e Pt^{2+} , há oito elétrons d , e há uma grande lacuna na energia

entre seus orbitais e o LUMO ($2a_{2u}$ ou $2b_{1g}$), produzindo complexos diamagnéticos. O efeito dos orbitais π^* dos ligantes é aumentar a diferença de energia entre esses orbitais no terceiro conjunto. Por exemplo, em $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, com um efeito negligenciável dos orbitais aceptores- π , a diferença de energia entre os orbitais $2b_{2g}$ e $2b_{1g}$ é cerca de 33700 cm^{-1} . Isso corresponde à soma de $\Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_3$ na Figura 10.16. O $\Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_3$ em $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$, com excelentes ligantes aceptores- π , é mais do que 46740 cm^{-1} .¹⁸

Como b_{2g} e e_g são orbitais π , suas energias variam significativamente se os ligantes forem alterados. Δ_1 está relacionado com Δ_o , geralmente é muito maior do que Δ_2 e Δ_3 , e quase sempre é maior do que Δ , a energia de emparelhamento. Isso significa que o nível b_{1g} ou a_{2u} , aquele que for menor, é geralmente vacante para íons metálicos com menos de nove elétrons.

10.3.5 Complexos tetraédricos

As interações orbitais associadas com a geometria tetraédrica são importantes tanto para a química orgânica quanto inorgânica.

Ligação σ

Os orbitais de ligação σ para os complexos tetraédricos são determinados através de análise de simetria, usando o sistema de coordenadas da Figura 10.17 para fornecer os resultados (Tabela 10.9). A representação redutível inclui as representações irreduzíveis A_1 e T_2 , permitindo os quatro OMs ligados. A imagem do nível de energia para os orbitais d , mostrada na Figura 10.18, é invertida em relação aos níveis octaédricos, com e no nível não ligante e t_2 nos níveis ligante e antiligante. Além disso, a divisão, agora chamada Δ_t , é menor do que para a geometria octaédrica. Uma diretriz é que $\Delta_t \approx \frac{4}{9} \Delta_o$ quando os mesmos ligantes são empregados.^{XVI}

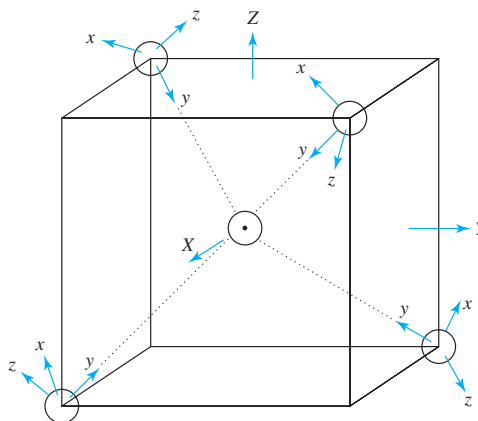


FIGURA 10.17 Sistema de coordenadas para orbitais tetraédricos.

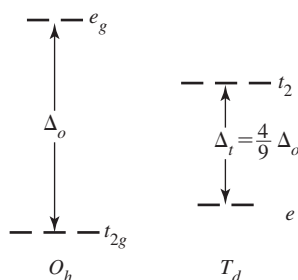


FIGURA 10.18 Divisão de orbital em geometrias tetraédricas e octaédricas.

TABELA 10.9 Representações para orbitais tetraédricos

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	
A_1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	
E	2	-1	2	0	0	$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
T_1	3	0	-1	1	-1	(R_x, R_y, R_z)
T_2	3	0	-1	-1	1	(x, y, z)
Γ_σ	4	1	0	0	2	$A_1 + T_2$
Γ_π	8	-1	0	0	0	$E + T_1 + T_2$

^{XVI} Esta é a relação prevista pela abordagem de sobreposição angular, discutida na seção a seguir.

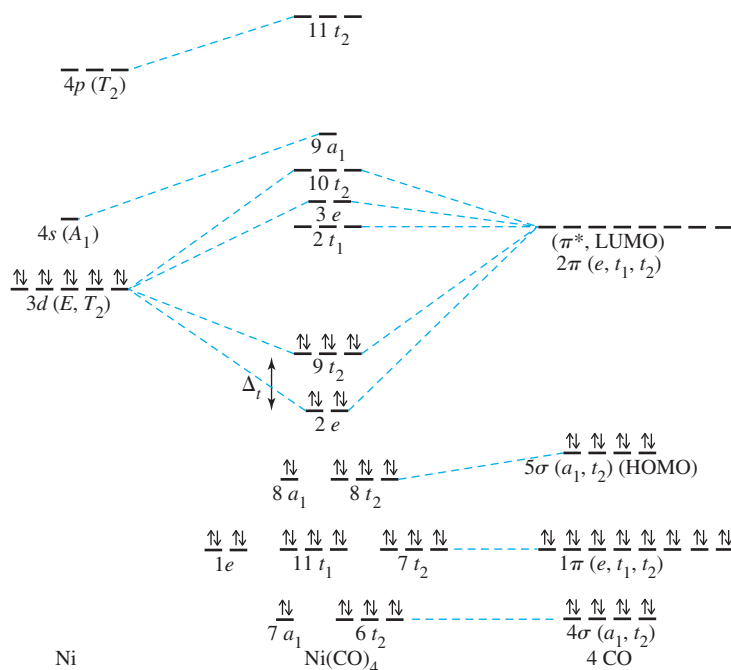


FIGURA 10.19 Orbitais moleculares para $\text{Ni}(\text{CO})_4$ tetraédrico. C. W. Bauschlicher, Jr., P. S. Bagus, *J. Chem. Phys.*, **1984**, 81, 5889 argumenta que não há quase nenhuma ligação σ de orbitais $4s$ e $4p$ de Ni, e que a configuração d^{10} é o melhor ponto de partida para os cálculos, conforme mostrado aqui. G. Cooper, K. H. Sze, C. E. Brion, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 5051 inclui o $4s$ metálico como uma parte significativa da ligação σ , mas essencialmente com o mesmo resultado líquido em orbitais moleculares.

Ligação π

A visualização dos orbitais π é desafiadora, mas se o eixo y dos orbitais dos ligantes for escolhido ao longo dos eixos de ligação, e os eixos x e z estiverem dispostos de modo a permitir que a operação C_2 funcione corretamente, são obtidos os resultados na Tabela 10.9. A representação redutível inclui as representações irreduzíveis E , T_1 e T_2 . O T_1 não tem orbitais do átomo do metal correspondente, E corresponde a $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} , e T_2 corresponde a d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} . As interações E e T_2 reduzem a energia dos orbitais ligantes e elevam a energia dos orbitais antiligantes correspondentes, para um aumento líquido do Δ_t . Uma complicação adicional aparece quando os ligantes possuem orbitais π ligantes e antiligantes cujas energias são compatíveis com os orbitais de valência do metal, comuns em complexos tetraédricos com CO e CN^- . A **Figura 10.19** mostra os orbitais e suas energias relativas para $\text{Ni}(\text{CO})_4$, em que as interações dos orbitais doadores- σ e π -CO com os orbitais dos metais são provavelmente pequenas. A maior parte da ligação é ligação π de $\text{M} \rightarrow \text{L}$. Nos casos em que os orbitais d não estão totalmente ocupados, a ligação σ é provavelmente mais importante, com desvios resultantes dos orbitais a_1 e t_2 para energias menores.

10.4 Sobreposição angular

O modelo de **sobreposição angular** é uma abordagem útil para realizar estimativas de energias orbitais em compostos de coordenação, tendo a flexibilidade necessária para lidar com uma variedade de geometrias e ligantes, incluindo complexos heteroléticos, com ligantes diferentes.^{19,20} Esta abordagem estima a força da interação entre orbitais dos ligantes individuais e orbitais d metálicos, com base na sua sobreposição mútua. Tanto as interações σ quanto as π são consideradas, e geometrias e números de coordenação diferentes podem ser tratados. O termo *sobreposição angular* é usado porque a quantidade de sobreposição depende fortemente da disposição angular dos orbitais dos metais e dos ângulos em que os ligantes interagem com orbitais dos metais.

Nessa abordagem, a energia de um orbital d do metal em um composto de coordenação, ou mais especificamente um orbital molecular com altíssima contribuição do orbital d do metal, é determinada somando-se os efeitos de cada ligante no orbital d do metal de origem. Alguns

ligantes têm um forte efeito, alguns têm um efeito mais fraco e alguns não têm nenhum efeito, por causa de sua dependência angular. Tanto as interações σ quanto as π devem ser levadas em consideração para determinar a energia orbital final. Analisando sistematicamente cada um dos cinco orbitais d , podemos usar esta abordagem para determinar o padrão de energia global dos cinco orbitais moleculares que têm a maior contribuição dos orbitais d para uma geometria de coordenação específica. Este modelo é limitado, porque enfoca exclusivamente os orbitais d de metais e omite o papel dos orbitais de valência s e p dos metais. No entanto, como estes orbitais moleculares com alta contribuição do orbital d são muitas vezes os orbitais de fronteira de compostos de coordenação, o resultado da sobreposição angular fornece eficientemente informações úteis para compostos que seriam mais difíceis de tratar por meio da teoria do campo ligante.

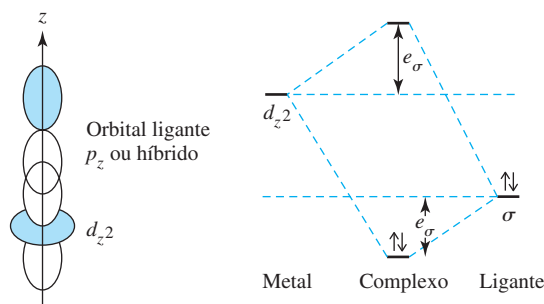


FIGURA 10.20 Interação σ para a sobreposição angular.

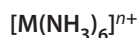
10.4.1 Interações doador- σ

No modelo de sobreposição angular, a interação σ mais forte é definida como aquela entre um orbital d_{z^2} do metal e um orbital p do ligante (ou um orbital híbrido do ligante de mesma simetria), como mostrado na Figura 10.20. A força de todas as outras interações σ é determinada em relação à força desta interação de referência. A interação entre estes dois orbitais resulta em um orbital ligante, que tem um maior componente do orbital do ligante, e um orbital antiligante, que é em grande parte o orbital do metal na composição. Embora o aumento observado na energia do orbital antiligante seja maior do que a diminuição da energia do orbital ligante, esse modelo aproxima as energias orbitais moleculares por um aumento no orbital antiligante (principalmente d do metal) do e_{σ} e uma diminuição na energia do orbital ligante (principalmente do ligante) de e_{σ} .

As alterações similares da energia do orbital resultam de outras interações entre orbitais d dos metais e orbitais dos ligantes, com a magnitude dependente da localização do ligante e o orbital d específico sendo considerado. A Tabela 10.10 indica os valores dessas variações de energia (em unidades do e_{σ}) para uma variedade de formas. O cálculo dos números da Tabela 10.10 está além do escopo deste livro, mas o leitor deve ser capaz de justificar os números qualitativamente, comparando a quantidade de sobreposição entre os orbitais considerados.

Nosso primeiro exemplo é para a geometria octaédrica.

EXEMPLO 10.2



Estes são íons octaédricos apenas com interações σ . Os ligantes amônia não têm orbitais π disponíveis para ligações significativas com o íon metálico. O orbital doador de NH_3 é principalmente orbital p_z do nitrogênio na composição, e os outros orbitais p são utilizados na ligação aos hidrogênios.^{XVII}

^{XVII} É comum se referir à amônia como um “ligante somente σ ”, apesar dos orbitais de $1e$ (Figura 5.30) que poderiam ser usados como base para um conjunto de grupos de orbitais ligantes π . Estes orbitais $1e$ são considerados para desempenhar apenas um papel insignificante na ligação nos complexos $[M(\text{NH}_3)_6]^{n+}$.

Para calcular as energias orbitais em um complexo, o valor para um dado orbital d é a soma dos números para os ligantes apropriados na coluna vertical para esse orbital na Tabela 10.10. A variação da energia de um orbital do ligante específico é a soma dos números para todos os orbitais d na linha horizontal para a posição do ligante.

Orbitais d metálicos

Orbital d_{z^2} : a interação é mais forte com ligantes nas posições 1 e 6, ao longo do eixo z . Cada um interage com o orbital para elevar sua energia até e_{σ} . Os ligantes nas posições 2, 3, 4 e 5 interagem de modo mais fraco com o orbital d_{z^2} , cada um aumentando a energia do orbital até $\frac{1}{4}e_{\sigma}$. Em geral, a energia do orbital d_{z^2} é aumentada pela soma de todas essas interações, para um total de $3e_{\sigma}$.

Orbital $d_{x^2-y^2}$: os ligantes nas posições 1 e 6 não interagem com este orbital do metal, mas cada um dos ligantes nas posições 2, 3, 4 e 5 interage para aumentar a energia do orbital do metal até $\frac{3}{4}e_{\sigma}$, para um aumento total de $3e_{\sigma}$.

Orbitais d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} : nenhum destes orbitais interage de uma forma σ com qualquer um dos orbitais dos ligantes. Assim a energia desses orbitais metálicos permanece inalterada.

Orbitais dos ligantes

As mudanças de energia para os orbitais dos ligantes são as mesmas acima para cada interação. Os totais, no entanto, são tomados *em uma fileira* da Tabela 10.10, incluindo cada um dos orbitais d .

Os ligantes nas posições 1 e 6 interagem fortemente com d_{z^2} e são reduzidos até e_{σ} . Os ligantes nessas posições não interagem com os outros orbitais d .

Os ligantes nas posições 2, 3, 4 e 5 são reduzidos até $\frac{1}{4}e_{\sigma}$ pela interação com o d_{z^2} e até $\frac{3}{4}e_{\sigma}$ pela interação com $d_{x^2-y^2}$, para uma estabilização total de e_{σ} para cada doador orbital.

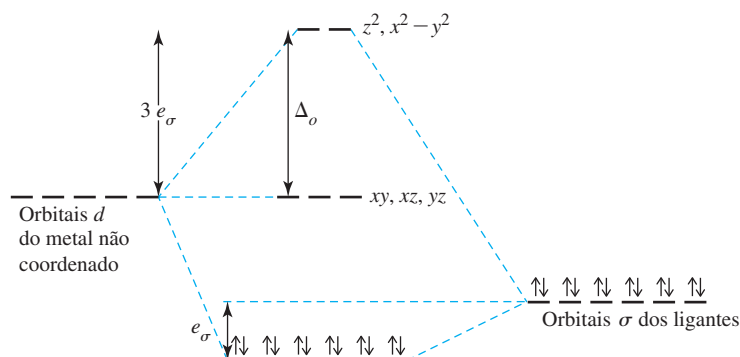
Em geral, cada orbital do ligante é rebaixado até e_{σ} .

TABELA 10.10 Parâmetros da sobreposição angular: interações σ

Posições octaédricas			Posições tetraédricas		Posições trigonais bipiramidais						
Posições ligantes para geometrias de coordenação			Interações σ (em unidades de e_{σ})								
CN	Formato	Posições	Posição do ligante	z^2	x^2-y^2	xy	xz	yz			
2	Linear	1, 6	1	1	0	0	0	0			
3	Trigonal	2, 11, 12	2	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	0	0	0			
3	Forma de T	1, 3, 5	3	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	0	0	0			
4	Tetraédrica	7, 8, 9, 10	4	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	0	0	0			
4	Quadrado planar	2, 3, 4, 5	5	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	0	0	0			
5	Trigonal bipiramidal	1, 2, 6, 11, 12	6	1	0	0	0	0			
5	Quadrado piramidal	1, 2, 3, 4, 5	7	0	0	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$			
6	Octaédrica	1, 2, 3, 4, 5, 6	8	0	0	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$			
			9	0	0	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$			
			10	0	0	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$			
			11	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{16}$	$\frac{9}{16}$	0	0			
			12	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{16}$	$\frac{9}{16}$	0	0			

O padrão de energia resultante é mostrado na **Figura 10.21**. Esse é o mesmo padrão obtido com a aproximação do campo ligante para os orbitais moleculares com alta contribuição do orbital d . Tanto os modelos de sobreposição angular quanto os da teoria do campo ligante fornecem estruturas eletrônicas semelhantes: dois dos orbitais d dos metais aumentam de energia, e três permanecem inalterados; os seis orbitais dos ligantes e seus pares de elétrons são estabilizados na formação de ligações σ ligante-metal.

FIGURA 10.21 Energias dos orbitais d em complexos octaédricos. Ligantes doador- σ $\Delta_o = 3e_\sigma$. Os orbitais s e p dos metais também contribuem para os orbitais ligantes moleculares.



A abordagem de sobreposição angular quantifica as energias desses níveis: a estabilização líquida é $12e_\sigma$ para os pares ligantes. Todos os elétrons d no nível superior (e_g^*) estão desestabilizados até $3e_\sigma$ cada um. Uma diferença importante entre a sobreposição angular e o modelo de campo ligante é que cada um dos pares dos ligantes doadores é estabilizado na mesma medida no modelo de sobreposição angular em vez de preencher os níveis com três diferentes energias no modelo do campo ligante. A característica mais útil do modelo de sobreposição angular é sua previsão confiável da divisão do orbital d . O resultado da teoria do campo ligante (mais completo), incluindo os orbitais s e p dos metais na formação de orbitais moleculares, é mostrado na Figura 10.5 para a geometria octaédrica.

EXERCÍCIO 10.9

Usando o modelo de sobreposição angular, determine as energias relativas dos orbitais d em um complexo metálico de fórmula ML_4 com geometria tetraédrica. Suponha que os ligantes somente sejam capazes de interações σ . Como se compara este resultado para Δ_t com o valor para Δ_o ?

10.4.2 Interações aceptor- π

Os ligantes como CO, CN^- e fosfinas (PR_3) são aceptores de p , com orbitais vacantes que podem interagir com orbitais d dos metais em forma π . No modelo de sobreposição angular, a interação π mais forte é definida como aquela entre um orbital d_{xz} metal e um orbital π^* do ligante, como mostrado na **Figura 10.22**. Os orbitais moleculares antiligantes com alta contribuição dos

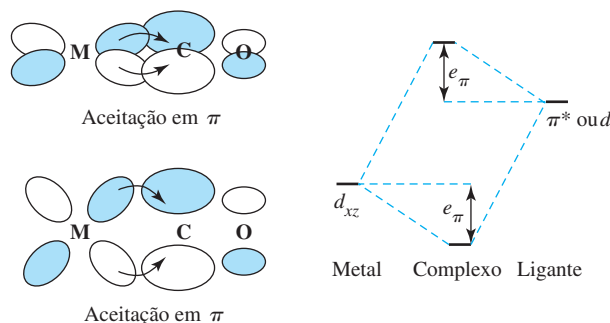
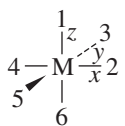
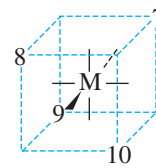
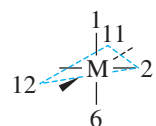


FIGURA 10.22 Interações aceptor- π .

TABELA 10.11 Parâmetros da sobreposição angular: interações π

Posições octaédricas			Posições tetraédricas			Posições trigonais bipiramidais		
								
Posições ligantes para geometrias de coordenação			Interações π (em unidades de e_π) Orbital d metal					
CN	Formato	Posições	Posição do ligante	z^2	x^2-y^2	xy	xz	yz
2	Linear	1, 6	1	0	0	0	1	1
3	Trigonal	2, 11, 12	2	0	0	1	1	0
3	Forma de T	1, 3, 5	3	0	0	1	0	1
4	Tetraédrica	7, 8, 9, 10	4	0	0	1	1	0
4	Quadrado planar	2, 3, 4, 5	5	0	0	1	0	1
5	Trigonal bipiramidal	1, 2, 6, 11, 12	6	0	0	0	1	1
5	Quadrado piramidal	1, 2, 3, 4, 5	7	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{9}$	$\frac{2}{9}$	$\frac{2}{9}$
6	Octaédrica	1, 2, 3, 4, 5, 6	8	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{9}$	$\frac{2}{9}$	$\frac{2}{9}$
			9	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{9}$	$\frac{2}{9}$	$\frac{2}{9}$
			10	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{9}$	$\frac{2}{9}$	$\frac{2}{9}$
			11	0	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$
			12	0	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$

orbitais π^* dos ligantes têm mais energia (por e_π) do que os orbitais aceptores- π dos ligantes originais. Os orbitais moleculares ligantes resultantes (em relação à ligação metal-ligante) têm menos energia que os orbitais d dos metais (até e_π).

Como a sobreposição para esses orbitais é geralmente menor do que a sobreposição σ , $e_\pi < e_\sigma$. As outras interações π são mais fracas que essa interação de referência, com as magnitudes dependendo do grau de sobreposição entre os orbitais. A **Tabela 10.11** fornece valores para ligantes nos mesmos ângulos que a Tabela 10.10.

Em um complexo octaédrico com seis ligantes aceptores- π , os orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} não participam em interações π com ligantes nas posições 1 a 6 (seus parâmetros na tabela são todos os zeros). No entanto, os orbitais d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} têm interações totais de $4e_\pi$; na formação de orbitais moleculares, estes três orbitais d sofrem estabilização até esta quantidade, uma mudança de energia de $-4e_\pi$ e os orbitais dos ligantes envolvidos nas interações π aumentam sua energia. Os elétrons d então ocupam os OMs ligantes, com uma mudança de energia líquida de $-4e_\pi$ para cada elétron, como mostrado na **Figura 10.23**.

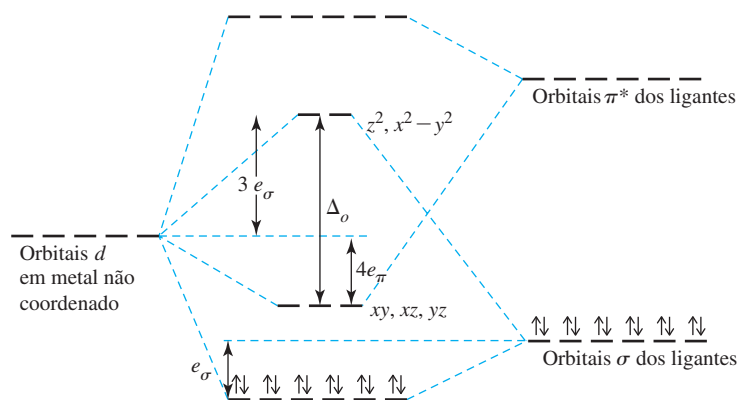


FIGURA 10.23 Energias dos orbitais d em complexos octaédricos. Ligantes doador- σ e aceitor- π $\Delta_o = 3e_\sigma + 4e_\pi$. Os orbitais s e p metálicos também contribuem para os orbitais ligantes moleculares, mas essas contribuições são omitidas no modelo de sobreposição angular.

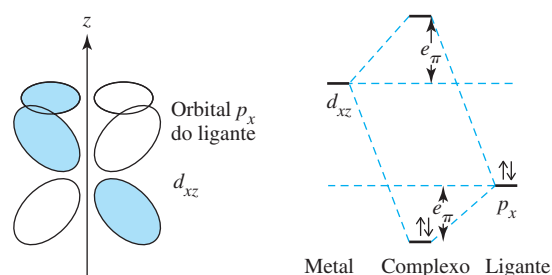
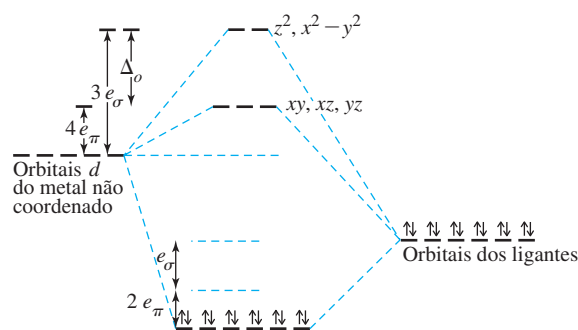
EXEMPLO 10.3



O resultado dessas interações para $[M(CN)_6]^{n-}$ é mostrado na Figura 10.23. A energia dos orbitais d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} é reduzida até $4e_{\pi}$ cada um, e cada um dos seis orbitais moleculares com alta contribuição do orbital- π^* do ligante aumenta sua energia até $2e_{\pi}$ (a partir da soma das linhas para as posições 1 a 6 na Tabela 10.11). Esses orbitais moleculares π^* têm altas energias e podem ser envolvidos nas transições de transferência de carga (Capítulo 11). A divisão líquida t_{2g}/e_g é $\Delta_o = 3e_{\sigma} + 4e_{\pi}$.

10.4.3 Interações doador- π

As interações entre orbitais p , d ou π ocupados do ligante e orbitais d metálicos são similares às do caso do aceptor- π . Em outras palavras, o modelo de sobreposição angular trata ligantes doadores- π similarmente a ligantes aceptores- π , exceto que *para ligantes doadores- π , os sinais das variações de energia estão invertidos*, como mostrado na Figura 10.24. Os orbitais moleculares com alta contribuição do orbital d têm maior energia, enquanto os orbitais moleculares com alto caráter orbital doador- π do ligante têm menor energia. O resultado global é mostrado na Figura 10.25.

FIGURA 10.24 Interações doador- π .FIGURA 10.25 Energias dos orbitais d em complexos octaédricos. Ligantes doador- σ e doador- π $\Delta_o = 3e_{\sigma} - 4e_{\pi}$. Os orbitais s e p dos metais também contribuem para os orbitais ligantes moleculares.^{XVIII}

^{XVIII} Uma inconsistência entre o modelo de sobreposição angular e a teoria do campo ligante é o tratamento de estabilização de elétrons ligantes por conta da doação π . Observe na Figura 10.25 que os *mesmos* seis pares de elétrons são estabilizados através *tanto* da doação σ *quanto* π neste modelo simplista, enquanto pares separados de elétrons são estabilizados através dessas interações dentro da teoria do campo ligante. Novamente, o modelo de sobreposição angular é uma aproximação que é mais útil para determinar a divisão dos orbitais d .

EXEMPLO 10.4

$[\text{MX}_6]^{n-}$

Íons haleto doam densidade eletrônica para um metal através de orbitais p_y , uma interação σ . Os íons também têm orbitais p_x e p_z que podem interagir com orbitais metálicos e doar densidade eletrônica adicional até as interações π . Usaremos $[\text{MX}_6]^{n-}$, onde X é um íon haleto ou outro ligante que é simultaneamente um doador- σ e $-\pi$.

Orbitais d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$: nenhum destes orbitais tem a orientação correta para interações π . Portanto, os orbitais π não têm efeito sobre as energias destes orbitais d .

Orbitais d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} : cada um destes orbitais interage de forma π com quatro ligantes. Por exemplo, o orbital d_{xy} interage com ligantes nas posições 2, 3, 4 e 5, com uma força $1e_\pi$, resultando em um aumento total da energia do orbital d_{xy} de $4e_\pi$ (a interação com ligantes nas posições 1 e 6 é zero). O leitor deve observar que os orbitais d_{xz} e d_{yz} também têm elevação da energia até $4e_\pi$.

EXERCÍCIO 10.10

Usando o modelo de sobreposição angular, determine o padrão de divisão de orbitais d para um complexo tetraédrico de fórmula MX_4 , onde X é um ligante que pode atuar como doador- σ e doador- π .

Com ligantes que se comportam como aceptores e doadores- π (como CO e CN^-), a natureza acceptora de π predomina. Embora ligantes doadores- π façam o valor de Δ_o diminuir, o efeito maior dos ligantes aceptores- π leva Δ_o a um aumento. O resultado líquido de ligantes aceptores- π é um aumento em Δ_o , principalmente porque a sobreposição do orbital d é geralmente mais eficaz com orbitais π^* do que com orbitais doadores- π .

EXERCÍCIO 10.11

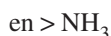
Determine as energias dos orbitais d previstos pelo modelo de sobreposição angular para um complexo quadrado-planar:

- Considerando somente interações σ .
- Considerando tanto interações doador- σ eceptor- π .

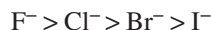
A abordagem de sobreposição angular também tem sido usada como um componente em uma abordagem mais matematicamente sofisticada para interações metal-ligante, o método de mecânica molecular de campo ligante (MMCL), que tem aplicações em uma variedade de conceitos discutidos no presente capítulo.²¹

10.4.4 A série espectroquímica

Os ligantes são classificados por suas capacidades doadoras e aceptoras. Há uma longa tradição em química inorgânica de classificar os ligantes com base na capacidade desses ligantes em provocarem divisão do orbital d . Como a doação σ , a doação π e a aceitação π têm impactos exclusivos na divisão de orbitais d , um aspecto chave da formulação destas classificações é classificar os ligantes com base nas suas tendências gerais para participar dessas interações com metais. Alguns ligantes, tais como amônia, são classificados somente como doadores- σ . Estes se envolvem em interações π insignificantes com metais. Para uma primeira aproximação, a ligação por estes ligantes a metais é relativamente simples, usando apenas os orbitais σ identificados na Figura 10.3. A divisão de campo ligante, Δ , depende (1) das energias relativas do íon do metal e dos orbitais dos ligantes e (2) do grau de sobreposição. Entre estes ligantes a etilenodiamina (en) tem um efeito mais forte do que a NH_3 , gerando um Δ maior. Esta também é a ordem de sua basicidade protônica:

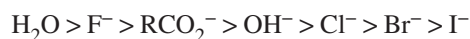


Os íons haleto têm intensidades de campo ligantes na ordem



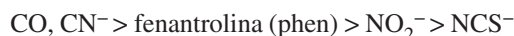
que também é a ordem de sua basicidade protônica.

Os ligantes que ocuparam os orbitais p , como os haletos, podem funcionar como doadores- π . Eles doam esses elétrons para o metal, enquanto simultaneamente doam seus elétrons σ ligantes. Como mostrado na Seção 10.4.3, a doação π diminui o Δ , e a maioria dos complexos de haletos tem configurações de *spin* alto. Outros ligantes que são candidatos a doador- π incluem H_2O , OH^- e RCO_2^- . Eles se encaixam na série, desde uma tendência para criar um Δ maior até um Δ menor, na ordem



com OH^- abaixo de H_2O na série, porque OH^- tem maior tendência para doar π .^{XIX}

Quando os ligantes têm orbitais π^* vacantes ou d de energia adequada, há a possibilidade de retrodoação π , e os ligantes podem ser aceptores- π . Essa capacidade tende a aumentar o Δ . Aceptores- π muito eficazes incluem CN^- , CO e outros com sistemas π conjugados ou aromáticos. Estas espécies serão discutidas dentro do contexto da química dos organometálicos, no Capítulo 13. Uma lista selecionada de ligantes aceptores- π no reino da química de coordenação, em ordem de tendência para aumentar Δ é



Quando essas listas de ligantes são combinadas, o resultado é a **série espectroquímica** (que é na verdade mais velha do que a teoria de campo cristalino!^{XX}), que vai em ordem de ligantes aceptores- π fortes para ligantes doadores- π fortes:

$\text{CO}, \text{CN}^- > \text{phen} > \text{NO}_2^- > \text{en} > \text{NH}_3 > \text{NCS}^- > \text{H}_2\text{O} > \text{F}^- > \text{RCO}_2^- > \text{OH}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$		
<i>Spin</i> baixo		<i>Spin</i> alto
Campo forte		Campo fraco
Grande Δ		Pequeno Δ
Aceptores- π	Somente doadores- σ	Doadores- π

Os ligantes altos na série espectroquímica tendem a causar grande fracionamento de energias orbitais d (maior Δ) e a favorecer os complexos de *spin* baixo. Os ligantes baixos na série não são tão eficazes para causar a divisão do orbital d e para produzir valores mais baixos de Δ .

10.4.5 Magnitudes de e_σ , e_π e Δ

Uma variedade de fatores, que envolvem tanto os metais quanto os ligantes, pode afetar o grau de interações σ e π em compostos de coordenação. Esses fatores são importantes para explicar a magnitude da divisão de níveis de energia nos complexos e prever as configurações eletrônicas do estado fundamental.

Carga do metal

Como a mudança do ligante ou do metal afeta as magnitudes de e_σ e e_π , o valor de Δ também muda. Uma consequência pode ser uma mudança no número de elétrons desemparelhados. Por exemplo, a água é um ligante de campo relativamente fraco. Quando combinada com o Co^{2+} em uma geometria octaédrica, o resultado é $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ de *spin* alto com três elétrons desemparelhados. Combinada com Co^{3+} , a água forma um complexo de *spin* baixo, com ausência de elétrons desemparelhados. O aumento da carga sobre o metal muda o Δ_o em intensidade suficiente para favorecer o *spin* baixo, como mostrado na **Figura 10.26**.

^{XIX} Se uma molécula de água usa seu HOMO $1b_2$ para formar uma ligação σ para um metal (Figura 5.28), o orbital $3a_1$ é um candidato a se envolver na doação π para o metal. Essa interação vai enfraquecer as ligações $\text{O} - \text{H}$ na água, porque a densidade eletrônica na ligação $3a_1$ é deslocalizada sobre mais átomos.

^{XX} A série espectroquímica é atribuída a Tsuchida (R. Tsuchida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1938**, 13, 388) e foi formulada com base na espectroscopia eletrônica de compostos de coordenação Co(III) octaédricos.

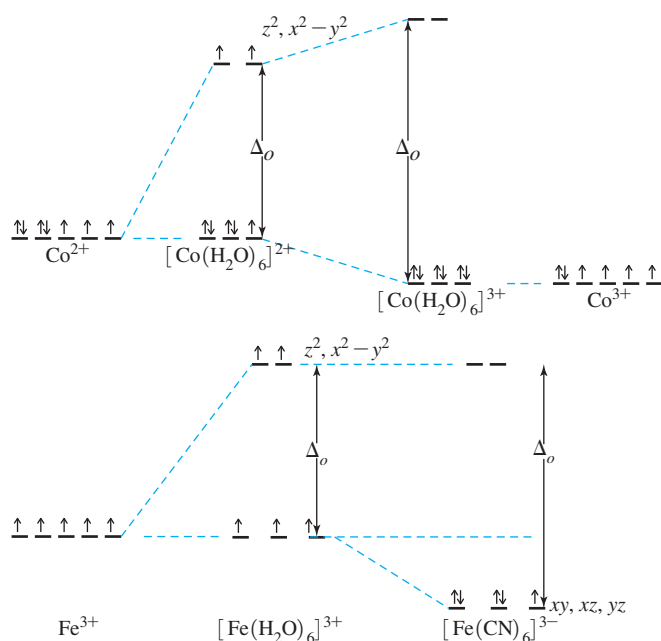


FIGURA 10.26 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ e elétrons desemparelhados.

Ligantes diferentes

A introdução de ligantes diferentes claramente pode ter um impacto drástico sobre o estado de *spin* do complexo. Por exemplo, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ é uma espécie de *spin* alto e $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ tem *spin* baixo. A substituição de H_2O por CN^- é suficiente para favorecer o *spin* baixo. A mudança no Δ_o é causada unicamente pelo ligante. Conforme descrito na Seção 10.3.2, a configuração de energia menor quando Δ , Π_c e Π_e são considerados determina se um complexo é de *spin* alto ou baixo.

Como Δt é pequeno, os complexos tetraédricos de *spin* baixo são raros. O primeiro de tal complexo de um metal de transição da primeira fileira, tetraquis(1-norbornil)cobalto (1-norbornil é um ligante orgânico, C_7H_{11}),^{XXI} que contém um centro $\text{Co}(\text{IV})$ d^5 de *spin* baixo, foi relatado em 1986 (Figura 10.27).²² Também foram preparados complexos tetraédricos correspondentes de $\text{Co}(\text{III})$ *spin* baixo aniônicos d^6 ($[\text{Co}(\text{1-nor})_4]^-$) e $\text{Co}(\text{V})$ catiônicos d^4 ($[\text{Co}(\text{1-nor})_4]^+$).²³ Outro complexo organometálico, $\text{Ir}(\text{Mes})_4$ ($\text{Mes} = 2,4,6\text{-trimetilfenil}$), é aproximadamente tetraédrico e apresenta um centro de $\text{Ir}(\text{IV})$ d^5 de *spin* baixo.²⁴

As Tabelas 10.12 e 10.13 apresentam alguns parâmetros de sobreposição angular derivados de espectros eletrônicos e fornecem algumas tendências. Primeiramente, e_σ é sempre maior do que e_π , em alguns casos em até nove vezes, em outros menos de duas vezes. Isto ocorre conforme o esperado. As interações σ são mais diretas, com sobreposições orbitais diretamente entre os núcleos, em contraste com as interações π , que têm sobreposição menor, porque os orbitais de interação não são dirigidos um ao outro. Além disso, as magnitudes dos parâmetros tanto de σ quanto de π diminuem com o aumento do tamanho e com a diminuição da eletronegatividade dos íons haleto. O aumento do tamanho do ligante e do correspondente comprimento da ligação leva a uma sobreposição menor com os orbitais d do metal. Além disso, a diminuição da eletronegatividade diminui a atração nuclear que um ligante exerce sobre os elétrons d do metal. Os dois efeitos se reforçam mutuamente.

Na Tabela 10.12, os ligantes de cada grupo são listados em sua ordem na série espectroquímica. Por exemplo, para complexos octaédricos de Cr^{3+} , CN^- é listado primeiro. Isso provoca o Δ_o mais alto para esses complexos de Cr^{3+} e é um aceptor- π (e_π é negativo). A etilenodiamina e a NH_3 são as próximas, listadas na ordem de seus valores de e_σ (que medem a capacidade doadora de σ). Os íons iodetos são doadores- π , assim como doadores- σ , e, como um grupo, estão na parte inferior da série.

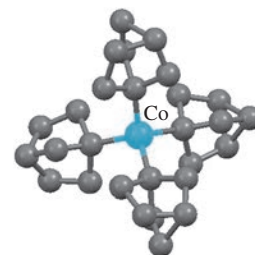


FIGURA 10.27 Estrutura do Tetraquis(1-norbornil)cobalto. Tetraquis(1-norbornil)cobalto. (Desenho gerado a partir do arquivo CIF, referência 22. Átomos de hidrogênio omitidos para facilitar o entendimento.)

^{XXI} Este é um complexo organometálico. O Capítulo 13 descreverá os ligantes alquila como doadores- σ muito fortes.

TABELA 10.12 Parâmetros da sobreposição angular

Metal	X	$e_{\sigma}(\text{cm}^{-1})$	$e_{\pi}(\text{cm}^{-1})$	$\Delta_o = 3e_{\sigma} - 4e_{\pi}$
Complexos MX_6 octaédricos				
Cr^{3+}	CN^-	7530	-930	26310
	en	7260		21780
	NH_3	7180		21540
	H_2O	7550	1850	15250
	F^-	8200	2000	16600
	Cl^-	5700	980	13180
	Br^-	5380	950	12340
	I^-	4100	670	9620
Ni^{2+}	en	4000		12000
	NH_3	3600		10800

Dados de B. N. Figgis e M. A. Hitchman, *Ligand Field Theory and Its Applications*, Wiley-VCH, New York, 2000, p. 71 e referências nele.

TABELA 10.13 Parâmetros da sobreposição angular para complexos MA_4B_2

		Ligantes Equatoriais (A)		Ligantes Axiais (B)				
		$e_{\sigma}(\text{cm}^{-1})$	$e_{\pi}(\text{cm}^{-1})$	$e_{\sigma}(\text{cm}^{-1})$	$e_{\pi}(\text{cm}^{-1})$	Referência		
Cr^{3+}, D_{4h}	en	7233	0	F^-	7811	2016	a	
		7233		F^-	8033	2000	c	
		7333		Cl^-	5558	900	a	
		7500		Cl^-	5857	1040	c	
		7567		Br^-	5341	1000	a	
		7500		Br^-	5120	750	c	
		6987		I^-	4292	594	b	
		6840		OH^-	8633	2151	a	
		7490		H_2O	7459	1370	a	
		7833		H_2O	7497	1410	c	
H_2O	7534		DMSO	6769	1653	b		
	7626	1370 (assumido)	F^-	8510	2539	a		
	NH_3	6967	0	F^-	7453	1751	a	
Ni^{2+}, D_{4h}	py	4670	570	Cl^-	2980	540	c	
		4500	500	Br^-	2540	340	c	
	pirazol	5480	1370	Cl^-	2540	380	c	
		5440	1350	Br^-	1980	240	c	
	$[\text{CuX}_4]^{2-}, D_{2d}$							
	Cl^-	6764	1831					c
	Br^-	4616	821					c

Dados de: M. Keeton, B. Fa-chun Chou e A. B. P. Lever, *Can. J. Chem.* **1971**, 49, 192; erratum, *ibid.*, **1973**, 51, 3690; T. J. Barton e R. C. Slade, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1975**, 650; M. Gerloch and R. C. Slade, *Ligand Field Parameters*, Cambridge University Press, London, 1973, p. 186.

Casos especiais

O modelo de sobreposição angular descreve a energia eletrônica de complexos com uma grande variedade de formas ou com combinações de diferentes ligantes. As magnitudes de e_σ e e_π com ligantes diferentes podem ser estimadas para prever a estrutura eletrônica de complexos como $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$. Esse complexo, como quase todos os complexos de Co(III) exceto $[\text{CoF}_6]^{3-}$ e $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3\text{F}_3]$, é de *spin* baixo, então as propriedades magnéticas não dependem de Δ_o . No entanto, a magnitude de Δ_o tem um efeito significativo sobre o espectro visível (Capítulo 11). A sobreposição angular pode ser usada para comparar as energias de geometrias diferentes – por exemplo, para prever se um complexo tetracoordenado provavelmente será tetraédrico ou quadrado planar (Seção 10.6). O modelo de sobreposição angular também pode ser usado para estimar a variação de energia para reações em que o estado de transição resulta tanto em um número de coordenação maior quanto menor (Capítulo 12).

10.4.6 Uma série magnetoquímica

A série espectroquímica foi usada por décadas, mas ela é confiável para todos os metais e ambientes ligantes? Ela é mais útil para complexos octaédricos com íons metálicos d^6 , como os complexos Co^{3+} examinados por Tsuchida? Reed explorou as propriedades magnéticas dos complexos porfirínicos de ferro(III), para desenvolver uma classificação dos ligantes correlacionada com o Δ , gerando uma **série magnetoquímica**.²⁵ Embora a série de Reed seja específica para os complexos porfirínicos de ferro(III) quadrado piramidais, sugere que estratégias semelhantes possam ser desenvolvidas em outros ambientes metal-ligantes.

Os complexos porfirínicos de ferro(III) empregados por Reed têm dois estados eletrônicos facilmente acessíveis quando o ligante axial é bastante fraco, que estão suficientemente próximos em energia para se misturarem e criarem um estado fundamental eletrônico único (ou misturado) (Figura 10.28). Embora os detalhes de química quântica que constitui a base deste fenômeno de mistura estejam além do escopo deste texto,^{XXII} as propriedades magnéticas destes complexos misturados situam-se ao longo de um contínuo entre os extremos esperados para 5 e 3 elétrons desemparelhados no estado fundamental, e fornecem uma avaliação sensível do impacto do campo ligante axial (X).²⁶

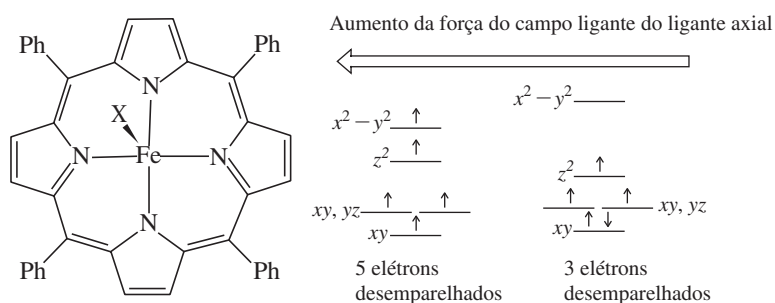


FIGURA 10.28 (Tetrafenilporfirinato) ferro(III) com um ligante X ligado axialmente (X situa-se diretamente acima do centro de Fe(III) para fora da página). A divisão de orbital d é uma função muito sensível da força do campo ligante de X. Com ligantes que são muito fracos, um estado fundamental eletrônico misto é observado com propriedades intermediárias entre o *continuum* desses dois estados.^{XXIV}

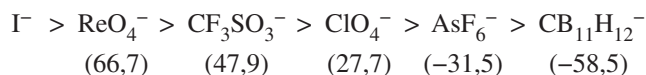
O deslocamento químico H^1 dos oito hidrogênios pirrol do ligante porfirina é extremamente sensível às contribuições dos estados eletrônicos da Figura 10.28 ao estado misturado, variando de +80 ppm (campo baixo, para um complexo misturado com altíssima contribuição do estado fundamental dos 5 elétrons desemparelhados) até -60 ppm (campo alto, para um complexo com um estado fundamental misturado composto por contribuições aproximadamente iguais aos dois estados da Figura 10.28).^{XXIII} Esse método é especialmente útil para classificar ligantes de campos extremamente fracos, ainda mais fracos do que o iodeto. A série magnetoquímica para

^{XXII} A mistura de estados eletrônicos em compostos de coordenação será discutida no Capítulo 11.

^{XXIII} O paramagnetismo desses complexos é um fator que causa essa grande variedade de deslocamentos químicos ^1H .

^{XXIV} Um aspecto aparentemente contraditório desses diagramas é que a introdução de um ligante axial *mais fraco* resulta no emparelhamento dos elétrons, por causa do *alargamento* da lacuna $x^2 - y^2/z^2$. Essa é uma característica única da distorção tetragonal que ocorre nessa classe de complexos. Para obter detalhes consulte C. A. Reed, T. Mashiko, S. P. Bentley, M. E. Kastner, W. R. Scheidt, K. Spartalian, G. Lang, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, 101, 2948. A Seção 10.5 discute outro exemplo de distorção tetragonal.

alguns ligantes extremamente fracos (X) com base no deslocamento químico ^1H pirrol (ppm, dado abaixo do ligante) de seus complexos tetrafenilporfirinato de Fe(III) em C_6D_6 é ²⁵



Detalhes sobre o ligante $\text{CB}_{11}\text{H}_{12}^-$, às vezes classificado como um *ânion fracamente coordenante* com base na sua perturbação muito fraca do campo ligante, serão fornecidos no Capítulo 15. Essa série foi confirmada dentro desse sistema de Fe(III) por medidas de suscetibilidade magnética, e outras porfirinas foram usadas para estender a série a ligantes mais fortes do que ReO_4^- .

A avaliação das forças do campo ligante é um desafio permanente. Trabalhos recentes desenvolvidos por Gray²⁷ e Scheidt²⁸ sugerem que CN^- é mais fraco que CO dentro de duas classes diferentes de compostos de coordenação. A pesquisa computacional sugere que a *retro-doação* para CN^- é menos eficaz em relação ao CO por causa da carga negativa de CN^- .

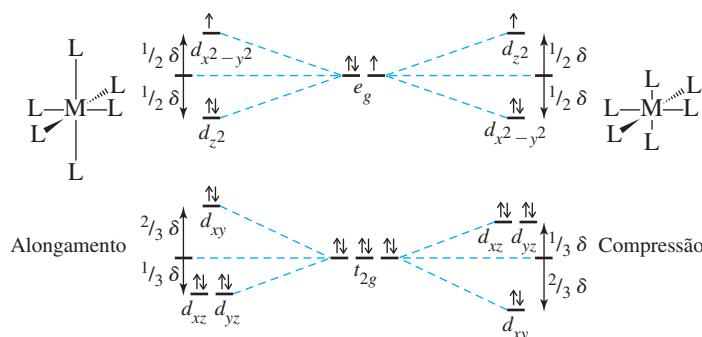
10.5 O efeito Jahn-Teller

O teorema de Jahn-Teller²⁹ afirma que orbitais degenerados (aqueles com energias idênticas) não podem ser ocupados desigualmente. Para evitar essas configurações eletrônicas desfavoráveis, as moléculas distorcem (reduzindo sua simetria) para fazer com que estes orbitais não sejam mais degenerados. Por exemplo, um complexo octaédrico de Cu(II), contendo um íon d^9 , teria três elétrons em dois níveis e_g , como no centro da Figura 10.29, mas não se observa uma estrutura octaédrica. Ao invés disso, a forma do complexo muda ligeiramente, resultando em mudanças nas energias dos orbitais que seriam degenerados dentro de um ambiente de ligante octaédrico. A distorção resultante é geralmente na extensão de um eixo, mas também é possível que ocorra compressão ao longo de um eixo. Em complexos idealmente octaédricos que sofrem distorção de Jahn-Teller, os orbitais e_g^* (formalmente) mudam mais de energia em relação aos orbitais t_{2g} (formalmente). Distorções de Jahn-Teller mais significativas ocorrem quando os orbitais e_g^* seriam ocupados desigualmente dentro de uma geometria octaédrica. Distorções muito mais modestas, às vezes difíceis de serem observadas experimentalmente, ocorrem para impedir a ocupação desigual dos orbitais t_{2g} dentro de uma geometria octaédrica. Efeitos gerais do alongamento e compressão sobre as energias do orbital d são mostradas na Figura 10.29, e os graus de distorção de Jahn-Teller esperados para as diferentes configurações eletrônicas e estados de *spin* são resumidos na tabela a seguir:

Número de elétrons	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Jahn-Teller de <i>spin</i> alto	f	f		F		f	f		F	
Jahn-Teller de <i>spin</i> baixo	f	f		f	f		F		F	

f = esperado efeito fraco de Jahn-Teller (orbitais t_{2g} ocupados irregularmente); F = esperado efeito forte de Jahn-Teller (orbitais e_g ocupados irregularmente); Lacuna = nenhum efeito de Jahn-Teller esperado.

FIGURA 10.29 Efeito Jahn-Teller sobre um complexo d^9 . Alongamento ao longo do eixo z ocorre simultaneamente a uma ligeira diminuição da distância de ligação para as outras quatro direções de ligação. Alterações similares na energia ocorrem quando os ligantes axiais têm distâncias de ligação mais curtas. As divisões resultantes são maiores para os orbitais e_g do que para os orbitais t_{2g} . As diferenças de energia são exageradas nessa figura.



EXERCÍCIO 10.12

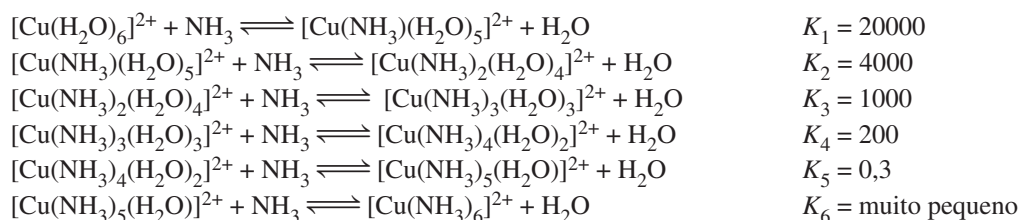
Usando o diagrama de divisão do orbital d na Tabela 10.5, mostre que efeitos de Jahn-Teller na tabela correspondem às diretrizes do parágrafo anterior.

Efeitos de Jahn-Teller significativos são observados em complexos de Cr(II) de *spin* alto (d^4), Mn(III) de *spin* alto (d^4), Cu(II) (d^9), Ni(III) (d^7), e Co(II) (d^7) de *spin* baixo.

Complexos Cr(II) de *spin* baixo apresentam distorção tetragonal (distorcida da simetria O_h para D_{4h}). Eles mostram duas bandas de absorção, uma na região visível e uma próxima do infravermelho, por causa desta distorção. Em um campo octaédrico ideal, deve haver apenas uma transição $d-d$ (ver Capítulo 11 para obter mais detalhes). Cr(II) também forma complexos diméricos com ligações Cr—Cr. $\text{Cr}_2(\text{OAc})_4$ contém íons acetato que fazem ponte com os dois cromos, com ligação Cr—Cr significativa. A ligação metal-metal será discutida no Capítulo 15.

$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ exibe notavelmente um octaedro não distorcido em $\text{CsMn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, embora outros complexos Mn(III) mostrem a distorção esperada.³⁰

Os complexos Cu(II) geralmente apresentam efeitos Jahn-Teller significativos. A distorção mais frequente é o alongamento das duas ligações. O alongamento, que resulta no enfraquecimento de algumas ligações metal-ligante, também afeta as constantes de equilíbrio para a formação do complexo. Por exemplo, $[\text{trans-Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ é formado prontamente em solução aquosa, como um octaedro distorcido com duas moléculas de água em distâncias maiores do que os ligantes de amônia. A amônia líquida é o solvente necessário para a formação de $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. As constantes de formação para essas reações mostram a dificuldade de colocar a quinta e sexta amônia no metal.³¹



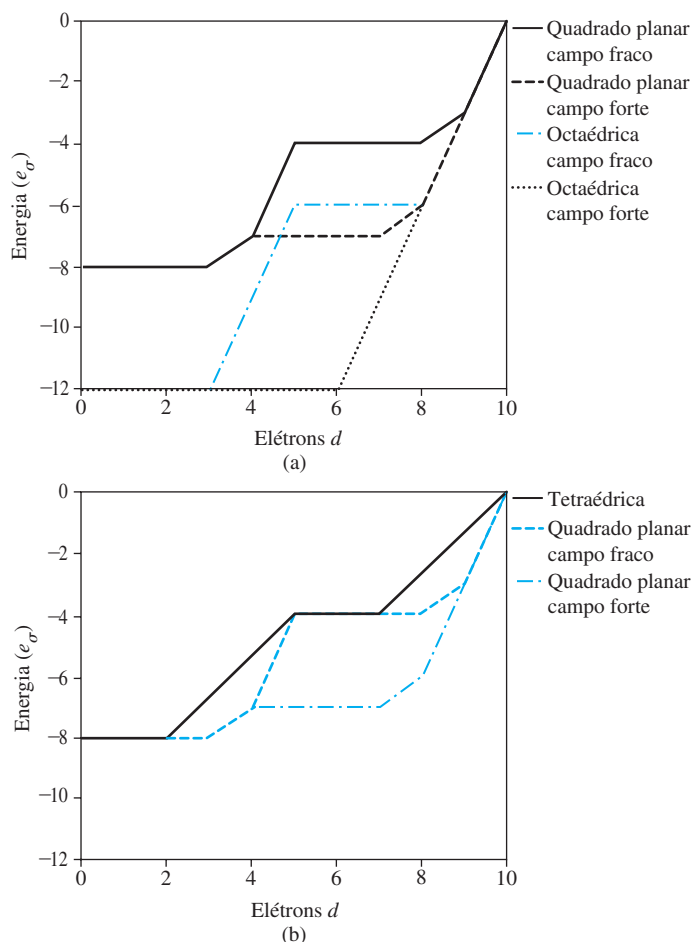
Qual fator é a causa e qual é o resultado ainda é incerto, mas a base de tudo é que os complexos Cu(II) octaédricos são difíceis de sintetizar com alguns conjuntos de ligantes, porque as ligações a dois ligantes *trans* nos complexos resultantes são mais fracas (mais longas) do que as outras ligações aos ligantes. Na verdade, muitos complexos Cu(II) têm geometrias quadrado-planares ou quase quadrado-planares, com as formas tetraédricas também sendo possíveis. $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ exibe estruturas dependentes de cátion que variam desde tetraédrica até quadrado-planar e octaédrica distorcida.³² As estruturas cristalinas de $(\text{C}_6\text{N}_2\text{H}_{10})\text{CuX}_4$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) exibem várias geometrias aniônicas entre os extremos de quadrado-planar e tetraédrica dentro da mesma rede.³³

10.6 Preferências de tetra e hexacoordenadas

É possível prever se um determinado íon metálico e um conjunto de ligantes irão formar um composto de coordenação octaédrico, tetraédrico ou quadrado-planar? Esta é uma questão fundamental e desafiadora,³⁴ e não existe uma estratégia infalível. Como ponto de partida, cálculos de sobreposição angular das energias esperadas para os diferentes números de elétrons d e diferentes geometrias indicam a estabilidade relativa das configurações eletrônicas resultantes. As geometrias dos compostos de coordenação octaédricos, quadrado-planares e tetraédricos serão analisadas aqui a partir dessa perspectiva.

A Figura 10.30 mostra os resultados dos cálculos de sobreposição angular para as configurações eletrônicas d^0 até d^{10} considerando somente as interações σ . A Figura 10.30(a) compara as geometrias octaédricas e quadrado-planares. Por causa do maior número de ligações formadas em complexos octaédricos, elas são mais estáveis (baixa energia) para todas as configurações, exceto d^8 , d^9 e d^{10} . Uma geometria quadrado-planar de *spin* baixo tem a mesma energia total que a geometria octaédrica de *spin* alto ou baixo para essas três configurações. Isso sugere que estas configurações sejam as mais susceptíveis de ter estruturas quadrado-planares quando são empregados somente ligantes σ , embora a octaédrica seja igualmente provável, com base nesta abordagem.

FIGURA 10.30 Energias de sobreposição angular de complexos tetra e hexacoordenados por meio de uma série de transição. Somente a ligação σ é considerada. (a) Geometrias octaédricas e quadrado-planares são casos de campo forte e fraco. (a) Geometrias tetraédricas e quadrado-planares são casos de campos fortes e fracos.



A Figura 10.30(b) compara as estruturas tetraédricas e os quadrado-planares. Por ligantes de campo forte, quadrado-planar é preferida em todos os casos, exceto d^0 , d^1 , d^2 e d^{10} . Nesses casos, a abordagem de sobreposição angular prediz que geometrias tetraédricas e quadrado-planares têm configurações eletrônicas igualmente estáveis. Para ligantes de campo fraco, as estruturas quadrado-planares e tetraédricas também têm energias iguais nos casos d^5 , d^6 e d^7 . O sucesso destas previsões é limitado. O modelo de sobreposição angular não considera todas as variáveis que influenciam as geometrias. Por exemplo, os comprimentos de ligação (e , portanto, e_σ) para o mesmo par ligante-metal dependem da geometria do complexo. A omissão das interações dos orbitais de valência s e p dos metais com orbitais ligantes no modelo de sobreposição angular também reduz a utilidade desta abordagem. Os orbitais ligantes dessas interações orbitais s e p são menores em energia do que aqueles de interações orbitais d e são completamente preenchidos (como nas Figuras 10.5 e 10.14). A estabilização desses elétrons também desempenha um papel significativo para ditar a geometria preferencial para um composto de coordenação. O impedimento estérico dos ligantes, bem como a possibilidade de quelatação, também desempenham um papel na determinação das geometrias dos compostos de coordenação.

As energias de todos estes orbitais moleculares ligantes dependem das energias dos orbitais atômicos dos metais (aproximados por suas energias potenciais orbitais) e os orbitais dos ligantes. As energias potenciais dos orbitais para metais de transição tornam-se mais negativas com o aumento do número atômico em cada fileira na tabela periódica. Consequentemente, a entalpia de formação de complexos com o mesmo conjunto ligante geralmente torna-se mais negativa (exotérmica) com o aumento do número atômico do metal dentro de cada série de transição. Esta tendência fornece uma inclinação descendente para as contribuições da interação orbital d -ligante na Figura 10.30(a). Burdett³⁵ demonstrou que os valores calculados de entalpia de hidratação correspondem muito bem aos valores experimentais para a entalpia de hidratação, adicionando-se a esta correção. A Figura 10.31 mostra uma versão simplificada dessa aborda-

gem, simplesmente acrescentando $-0,3 e_{\sigma}$ (uma opção arbitrária) para a entalpia total para cada aumento em Z (que é igual ao número de elétrons d). As linhas paralelas mostram esta inclinação através dos pontos d^0 , d^5 e d^{10} . A adição de um elétron d além de um conjunto completo de *spins* dentro dos orbitais t_{2g} ou e_g (por exemplo, de d^3 para d^4 de *spin* alto ou de d^8 para d^9) aumenta a entalpia de hidratação até o próximo conjunto estar completo. A comparação com a Figura 10.12, na qual vemos os valores experimentais, mostra que a abordagem é aproximadamente válida. A Figura 10.31 sugere que dois fatores principais determinam a tendência nas entalpias de hidratação de $[M(H_2O)_6]^{2+}$ através de um período: as energias decrescentes dos orbitais de valência do metal e de EECL.

Uma maneira alternativa para examinar essas preferências é procurar as tendências dentro da vasta coleção de complexos metálicos tetracoordenados conhecidos. Alvarez et al.³⁶ analisaram as estruturas de mais de 13000 complexos tetracoordenados de metais de transição e relataram estas tendências: (1) as configurações d^0 , d^1 , d^2 , d^5 e d^{10} preferem a geometria tetraédrica, (2) complexos d^8 e d^9 mostram uma forte preferência pela geometria quadrado-planar, (3) metais d^3 , d^4 , d^6 e d^7 são encontrados em estruturas tetraédricas ou quadrado-planares, (4) uma fração significativa de íons d^9 têm estruturas intermediárias entre quadrado-planar e tetraédrica e (5) um grande número de estruturas, que não podem ser descritas adequadamente como tetraédricas, quadrado-planares ou intermediárias, é encontrado para complexos d^3 , d^6 e d^{10} . Essas tendências falam a favor das preferências derivadas da sobreposição angular.

Foi relatado um estudo sistemático computacional DFT (teoria do funcional da densidade – *density functional theory*) examinando a correlação entre o estado stereoquímico e o *spin* em complexos de metais de transição tetracoordenados.³⁴ Um resultado era o desenvolvimento de um “cubo mágico” para a previsão do estado de *spin* preferencial de complexos tetraédricos com configurações eletrônicas entre d^3 e d^6 (aqueles para os quais são possíveis *spin* alto e baixo dentro de um campo ligante tetraédrico). Os fatores preditivos para predispor complexos tetraédricos para um estado de *spin* baixo incluem (1) nenhum ligante doador- π , (2) um estado de oxidação do metal $\geq +4$ e (3) um metal da segunda ou terceira série de transição. Este estudo DFT³⁴ fornece uma excelente discussão dos fatores que determinam a geometria dos complexos tetracoordenados.

Conforme o esperado com base no trabalho de Alvarez,³⁶ os complexos Cu(II) (d^9) revelam grande variabilidade na geometria. Em geral, as duas estruturas mais comumente vistas para os complexos Cu(II) (d^9) são tetragonal – quatro ligantes em uma geometria quadrado planar, com dois ligantes axiais em maiores distâncias – e tetraédrico, algumas vezes achatado para quadrado-planar. Existem até mesmo íons $[CuCl_5]^{3-}$ trigonais-bipiramidais em $[Co(NH_3)_6][CuCl_5]$. Pela cuidadosa seleção dos ligantes, muitos íons de metais de transição podem formar complexos com geometrias que não são octaédricas. Os íons d^8 , Au(III), Pt(II), Pd(II), Rh(I) e Ir(I), muitas vezes formam complexos quadrado-planares. O Ni(II) d^8 forma complexos tetraédricos $[NiCl_4]^{2-}$, octaédricos $[Ni(en)_3]^{2+}$ e quadrado-planares $[Ni(CN)_4]^{2-}$, bem como quadrado-piramidais $[Ni(CN)_5]^{3-}$. O íon Co(II) d^7 forma complexos tetraédricos azuis e octaédricos cor-de-rosa, $[CoCl_4]^{2-}$ e $[Co(H_2O)_6]^{2+}$, bem como complexos quadrados-planares quando os ligantes têm fortes tendências planares, como $[Co(salen)]$, onde salen = bis(salicilaldeidoetilenodiamina); e algumas estruturas trigonais-bipiramidais tais como $[Co(CN)_5]^{3-}$. Trabalhos descritivos³⁷ fornecem informações consideráveis sobre a versatilidade do mesmo íon metálico para adotar muitas geometrias de coordenação diferentes.

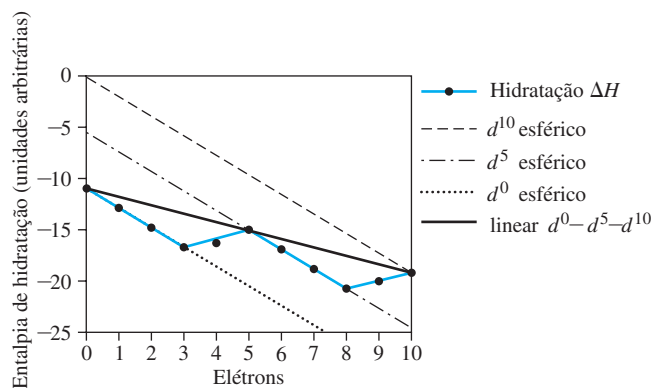


FIGURA 10.31 Entalpias de hidratação simuladas de íons de metais de transição M^{2+} .

10.7 Outros formatos

A teoria de grupos e da sobreposição angular também podem ser usadas para determinar quais orbitais d interagem com orbitais – dos ligantes e aproximar as energias relativas dos orbitais moleculares resultantes para uma grande variedade de geometrias. Como de costume, a representação redutível para os orbitais – ligantes é reduzida a sua representação irredutível. Tabela de caracteres é usada para determinar quais orbitais d correspondem às representações. Uma estimativa qualitativa das energias geralmente pode ser determinada pelo exame das formas dos orbitais e sua aparente sobreposição e confirmada por meio de tabelas de sobreposição angular.

Como exemplo, considere um complexo ML_5 trigonal-bipiramidal, em que L é somente um doador- σ . O grupo de pontos é D_{3h} e as representações redutíveis e irredutíveis são:

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$	Orbitais
Γ	5	2	1	3	0	3	
A_1'	1	1	1	1	1	1	s
A_1'	1	1	1	1	1	1	d_{z^2}
A_2''	1	1	-1	-1	-1	1	p_z
E'	2	-1	0	2	-1	0	$(p_x, p_y), (d_{x^2-y^2}, d_{xy})$

O orbital d_{z^2} possui dois orbitais dos ligantes, sobrepondo-se com ele, e forma o orbital molecular de maior energia. Os orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{xy} estão no plano dos três ligantes equatoriais, mas a sobreposição é pequena por causa dos ângulos. Estes dois orbitais no plano xy formam orbitais moleculares com relativamente muita energia, mas não tanto quanto d_{z^2} . Os dois orbitais restantes, d_{xz} e d_{yz} , não têm simetria que combine com os orbitais dos ligantes. Esta análise é suficiente para desenhar o diagrama da Figura 10.32. O método de sobreposição angular é compatível com estes resultados mais qualitativos, com forte interação σ com d_{z^2} , uma interação um pouco mais fraca com $d_{x^2-y^2}$ e d_{xy} e nenhuma interação com os orbitais d_{xz} e d_{yz} .

EXERCÍCIO 10.13

Usando o modelo de sobreposição angular, preveja as energias dos orbitais d em um complexo trigonal bipiramidal em que os ligantes sejam somente doadores- σ , e compare os resultados com a Figura 10.32. Além disso, usando a tabela de caracteres D_{3h} , atribua rótulos de simetria para as representações irredutíveis dos orbitais d na Figura 10.32.

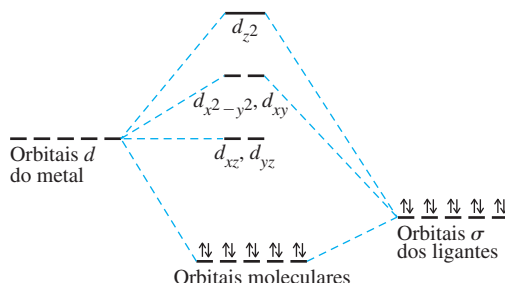


FIGURA 10.32 Níveis de energia trigonal bipiramidal. Os orbitais s e p dos metais também contribuem para os orbitais ligantes moleculares.

Referências

1. J. J. R. Fausto da Silva, *J. Chem. Educ.*, **1983**, 60, 390; R. D. Hancock, *J. Chem. Educ.*, **1992**, 69, 615.
2. D. P. Shoemaker, C. W. Garland e J. W. Nibler, *Experiments in Physical Chemistry*, 5th ed., McGraw-Hill, New York, 1989, pp. 418–439.
3. B. Figgis e J. Lewis, in H. Jonassen e A. Weissberger, eds., *Techniques of Inorganic Chemistry*, Vol. IV, Interscience, New York, 1965, p. 137.
4. S. S. Eaton, G. R. Eaton, *J. Chem. Educ.*, **1979**, 56, 170.
5. D. F. Evans, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 2003.
6. E. M. Schubert, *J. Chem. Educ.*, **1992**, 69, 62.
7. S. Tumanski, *Handbook of Magnetic Measurements (Series in Sensors)*, B. Jones e H. Huang, eds., CRC Press (Taylor e Francis Group), Boca Raton, FL (USA), 2011.
8. J. D. M. Coey, *Magnetism and Magnetic Materials*, Cambridge University Press, New York, 2009; D. Giles, *Introduction to*

- Magnetism and Magnetic Materials*, 2nd ed., Chapman & Hall/CRC Press, Boca Raton, FL (USA), 1998.
9. H. Bethe, *Ann. Phys.*, **1929**, 3, 133.
 10. H. Van Vleck, *J. Chem. Phys.*, **1935**, 3, 807.
 11. J. S. Griffith, L. E. Orgel, *Q. Rev. Chem. Soc.*, **1957**, XI, 381.
 12. F. A. Cotton, *J. Chem. Educ.*, **1964**, 41, 466.
 13. D. A. Johnson, P. G. Nelson, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 5666; *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 4949.
 14. L. E. Orgel, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 4756; P. George, D. S. McClure, *Prog. Inorg. Chem.*, **1959**, 1, 381.
 15. D. A. Johnson, P. G. Nelson, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 3253; **1995**, 34, 5666; **1999**, 38, 4949.
 16. T. Ziegler, J. K. Nagle, J. G. Snijders, E. J. Baerends, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 5631, e as demais referências citadas.
 17. P. Hummel, N. W. Halpern-Manners, H. B. Gray, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 7397.
 18. H. B. Gray, C. J. Ballhausen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 260.
 19. E. Larsen, G. N. La Mar, *J. Chem. Educ.*, **1974**, 51, 633. (Nota: há erros de digitação nas páginas 635 e 636.)
 20. J. K. Burdett, *Molecular Shapes*, Wiley InterScience, New York, 1980.
 21. R. J. Deeth, A. Anastasi, C. Diedrich, K. Randell, *Coord. Chem. Rev.*, **2009**, 253, 795.
 22. E. K. Byrne, D. S. Richeson, K. H. Theopold, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1986**, 1491.
 23. E. K. Byrne, K. H. Theopold, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 3887.
 24. R. S. Hay-Motherwell, G. Wilkinson, B. Hussain-Bates, M. B. Hursthouse, *Polyhedron*, **1991**, 10, 1457.
 25. C. A. Reed, D. Guiset, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 3281.
 26. M. Nakamura, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 2638.
 27. P. M. Hummel, J. Oxagard, W. A. Goddard III, H. B. Gray, *J. Coord. Chem.*, **2005**, 58, 41.
 28. J. Li, R. L. Lord, B. C. Noll, M.-H. Baik, C. E. Schulz, W. R. Scheidt, *Angew. Chem.*, **2008**, 120, 10298.
 29. H. A. Jahn, E. Teller, *Proc. R. Soc. London*, **1937**, A161, 220.
 30. A. Avdeef, J. A. Costamagna, J. P. Fackler, Jr., *Inorg. Chem.*, **1974**, 13, 1854; J. P. Fackler, Jr. e A. Avdeef, *Inorg. Chem.*, **1974**, 13, 1864.
 31. N. N. Greenwood e A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Elmsford, NY, 1984, pp. 1385–1386.
 33. G. S. Long, M. Wei, R. D. Willett, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 3102.
 34. J. Cirera, E. Ruiz, S. Alvarez, *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 2871.
 35. J. K. Burdett, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1976**, 1725.
 36. J. Cirera, P. Alemany, S. Alvarez, *Chem. Eur. J.*, **2004**, 10, 190.
 37. N. N. Greenwood e A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 2nd ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, 1997.

Referências gerais

Uma das melhores fontes é G. Wilkinson, R. D. Gillard e J. A. McCleverty, editors, *Comprehensive Coordination Chemistry*, Pergamon Press, Elmsford, NY, 1987; Vol. 1, *Theory and Background*, e Vol. 2, *Ligands*, são principalmente úteis. Outros incluem os livros citados no Capítulo 4, que inclui capítulos sobre compostos de coordenação. Algumas fontes mais antigas, mas ainda úteis, são C. J. Ballhausen, *Introduction to Ligand Field Theory*, McGraw-Hill, New York, 1962; T. M. Dunn, D. S. McClure, and R. G. Pearson, *Crystal Field Theory*, Harper & Row, New York, 1965; e C. J. Ballhausen e H. B. Gray, *Molecular Orbital Theory*, W. A. Benjamin, New York, 1965. Volumes mais recentes incluem T. A. Albright, J. K. Burdett e M. Y. Whangbo, *Orbital Interactions in Chemistry*, Wiley InterScience, New

York, 1985; e o texto relacionado por T. A. Albright e J. K. Burdett, *Problems in Molecular Orbital Theory*, Oxford University Press, Oxford, 1992, que oferece exemplos de muitos problemas e suas respectivas soluções. Discussões sobre a sobreposição angular e uma variedade de outros aspectos das interações orbitais em compostos de coordenação são fornecidas em J. K. Burdett, *Molecular Shapes*, John Wiley & Sons, New York, 1980, e B. N. Figgis e M. A. Hitchman, *Ligand Field Theory and Its Applications*, Wiley-VCH, New York, 2000. Discussões sobre o método computacional são fornecidas em A. Leach, *Molecular Modeling: Principles and Applications*, 2nd ed., Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, 2001, e C. J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry: Theory and Models*, Wiley, Chichester, UK, 2002.

Problemas

- 10.1 Preveja o número de elétrons desemparelhados para cada um dos seguintes:
 - a. um íon d^6 tetraédrico
 - b. $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
 - c. $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
 - d. um íon d^7 quadrado-planar
 - e. um composto de coordenação com um momento magnético de 5,1 magnetons de Bohr
- 10.2 Identifique o metal de transição **M** da primeira fileira que satisfaça os requisitos dados (pode ser possível dar mais de uma resposta):
 - a. $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ com um elétron desemparelhado
 - b. $[\text{MBr}_4]^-$ com a maioria dos elétrons desemparelhados
 - c. $[\text{M}(\text{CN})_6]^{3-}$ diamagnético
 - d. $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ com $\text{EECL} = -\frac{3}{5} \Delta_o$
- 10.3 Identifique o metal de transição **M** mais provável:
 - a. $\text{K}_3[\text{M}(\text{CN})_6]$, em que **M** é um metal de transição da primeira fileira e o complexo tem três elétrons desemparelhados
 - b. $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, em que **M** é um metal de transição da segunda fileira e $\text{EECL} = -2,4 \Delta_o$
 - c. $[\text{MCl}_4]^-$ tetraédrico, que tem cinco elétrons desemparelhados e metal de transição **M** da primeira fileira
 - d. o metal de transição d^8 da terceira fileira no complexo quadrado-planar $\text{MCl}_2(\text{NH}_3)_2$, que tem duas bandas de alongamento **M–Cl** no IR
- 10.4 As constantes de estabilidade escalonada em solução aquosa a 25 °C, para a formação dos íons $[\text{M}(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{M}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ e $[\text{M}(\text{en})_3]^{2+}$ para cobre e níquel são dadas na tabela. Por que há tanta diferença nos terceiros valores? (Dica: considere a natureza especial dos complexos d^9).

	$[\text{M(en)}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$	$[\text{M(en)}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$	$[\text{M(en)}_3]^{2+}$
Cu	3×10^{10}	1×10^9	0,1 (estimado)
Ni	2×10^7	1×10^6	1×10^4

10.5 Um complexo de metal de transição da primeira fileira de fórmula $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ tem um momento magnético de 3,9 magnetons de Bohr. Determine o número mais provável de elétrons desemparelhados e a identidade do metal.

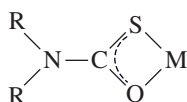
10.6 Preveja os momentos magnéticos (somente *spin*) das seguintes espécies:

- $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
- $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-}$
- $[\text{FeCl}_4]^-$
- $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$
- $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
- $[\text{Cu(en)}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$

10.7 Um composto com a fórmula empírica $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{CN})_2$ possui um momento magnético correspondente a $2\frac{2}{3}$ elétrons desemparelhados por ferro. Como isso é possível? (Dica: Duas espécies de Fe(II) octaédricas estão envolvidas, cada uma contendo um único tipo de ligante.)

10.8 Quais são os possíveis momentos magnéticos de Co(II) no complexos tetraédricos, octaédricos e quadrados-planares?

10.9 Complexos monotiocarbamato de Fe(III) foram preparados. (Ver K. R. Kunze, D. L. Perry, L. J. Wilson, *Inorg. Chem.*, **1977**, 16, 594.) Para os complexos metil e etil, o momento magnético, μ , é 5,7 a 5,8 μ_B a 300 K. Ele muda para 4,70 a 5 μ_B a 150 K, e cai ainda mais para 3,6 a 4 μ_B a 78 K. A cor muda de vermelho para laranja, conforme a temperatura é reduzida. Com grupos R maiores (propil, piperidil, pirrolidil), $\mu > 5,3 \mu_B$ em todas as temperaturas e maior que 6 μ_B em algumas. Explique essas variações. Os complexos de monotiocarbamato têm a seguinte estrutura.



10.10 Mostre graficamente como você esperaria que ΔH para a reação $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 6 \text{NH}_3 \longrightarrow [\text{M}(\text{NH}_3)_6]^{2+} + 6 \text{H}_2\text{O}$ variasse para a primeira série de transição ($\text{M} = \text{Sc}$ até Zn).

10.11 Usando o sistema de coordenadas na Figura 10.17, verifique os caracteres de Γ_σ e Γ_π na Tabela 10.9 e mostre que essas representações reduzem para $A_1 + T_2$ e $E + T_1 + T_2$, respectivamente.

10.12 Usando o modelo de sobreposição angular, determine as energias dos orbitais *d* do metal para cada uma das seguintes geometrias, primeiro por ligantes que atuam como doadores- σ somente e segundo por ligantes que atuam tanto como doadores- σ quanto aceptores- π . Diagramas de nível de energia de sobreposição angular são necessários para cada possibilidade.

- ML_2 linear
- ML_3 trigonal-planar
- ML_5 quadrado-piramidal
- ML_5 trigonal-bipiramidal
- ML_8 cúbico (Dica: um cubo é a sobreposição de dois tetraedros).

10.13 Use o método de sobreposição angular para calcular as energias dos orbitais ligantes e do metal para $\text{trans}[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$, levando em conta que a amônia é um ligante doador- σ mais

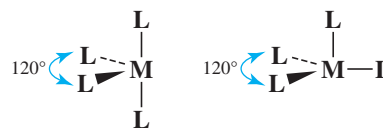
forte do que o cloreto, mas o cloreto é um doador- π mais forte. Use as posições 1 e 6 para os íons cloreto.

10.14 Considere um complexo de metal de transição de fórmula $\text{ML}_4\text{L}'$. Usando o modelo de sobreposição angular e assumindo que a geometria é trigonal bipiramidal, determine as energias dos orbitais *d*

- analisando apenas as interações σ (considere que L e L' são semelhantes na capacidade doadora).
- considerando L' também como um aceptor- π . Considere L' tanto em posições (1) axiais quanto (2) equatoriais.
- com base nas respostas anteriores, você esperaria que os ligantes aceptores π ocupassem preferencialmente posições axiais ou equatoriais em complexos pentacoordenados? Que outros fatores devem ser considerados além da sobreposição angular?

10.15 Com base em suas respostas aos Problemas 10.13 e 10.14, qual geometria, quadrado-piramidal ou trigonal-bipiramidal, é mais provável para complexos pentacoordenados pelo modelo de sobreposição angular? Considere ligantes doadores- σ e ligantes doadores- σ e aceptores- π combinados.

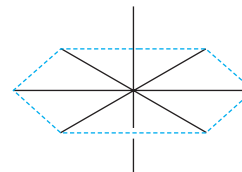
10.16 As estruturas comuns com CN = 4 para complexos de metal de transição são a tetraédrica e a quadrada planar. No entanto, estas não são as únicas estruturas concebíveis. Exemplos de compostos do grupo principal tendo estruturas em *gangorra* são conhecidos, e as estruturas *trigonais piramidais* também podem ser possíveis em alguns casos.



Gangorra Trigonal piramidal

- Para estas estruturas, determine as energias relativas dos orbitais *d* de um complexo de metal de transição de fórmula ML_4 em que L é apenas um doador- σ .
- Considerando as possibilidades tanto de *spin* alto quanto de *spin* baixo, calcule a energia de cada configuração, d^1 a d^{10} , em termos de e_σ .
- Para quais configurações é favorecida a estrutura em gangorra? E a estrutura trigonal piramidal? E nenhuma?

10.17 Uma possível geometria para um complexo ML_8 octacoordenado pode ser hexagonal bipiramidal:



- Preveja o efeito de oito ligantes sobre as energias dos orbitais *d* de um metal M, usando o modelo de sobreposição angular e assumindo que os ligantes sejam somente doadores- σ . [Nota: para determinar os valores de e_σ , você precisará adicionar mais duas posições à Tabela 10.11.]
- Atribua rótulos de simetria dos orbitais *d* (rótulos de representações irreduzíveis).
- Repita os cálculos da parte a para um ligante que pode atuar tanto como um doador- σ quanto como aceptor- π .
- Para esta geometria e assumindo que o *spin* seja baixo, quais configurações d_n seriam esperadas para dar origem a distorções de Jahn-Teller?

10.18 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ é um agente oxidante forte que oxida a água, mas $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ é estável em solução aquosa. Explique esta observação, comparando a diferença de EECL para cada par de complexos oxidados e reduzidos (ou seja, as diferenças em EECL entre $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ e $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, e entre $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ e $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$). A Tabela 10.6 fornece dados sobre os complexos aquosos; Δ_o para $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ é 10200 cm^{-1} e Δ_o para $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ é de cerca de 24000 cm^{-1} . Os complexos $\text{Co}(\text{III})$ são complexos de *spin* baixo e os complexos $\text{Co}(\text{II})$ são de *spin* alto.

10.19 Explique a ordem das magnitudes dos seguintes valores de Δ_o para complexos $\text{Cr}(\text{III})$ em termos das propriedades de doador e aceptor- σ e $-\pi$ dos ligantes.

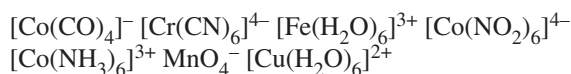
Ligante	F^-	Cl^-	H_2O	NH_3	en	CN^-
$\Delta_o (\text{cm}^{-1})$	15200	13200	17400	21600	21900	33500

10.20 O oxigênio é mais eletronegativo do que o nitrogênio; o flúor é mais eletronegativo do que os outros halogênios. O flúor é um ligante de campo mais forte do que os outros haletos, mas a amônia é um ligante de campo mais forte que a água. Forneça um modelo compatível com essas observações.

10.21 a. Explique o efeito sobre as energias do orbital *d* quando um complexo octaédrico é comprimido ao longo do eixo *z*.
b. Explique o efeito sobre as energias do orbital *d* quando um complexo octaédrico é estendido ao longo do eixo *z*. No limite, isso resulta em um complexo quadrado-planar.

10.22 CrF_3 sólido contém um íon $\text{Cr}(\text{III})$ circundado por seis íons F^- em uma geometria octaédrica, todos em distâncias de 190 pm. No entanto, MnF_3 é em uma geometria distorcida, com as distâncias $\text{Mn}-\text{F}$ de 179, 191 e 209 pm (duas de cada). Explique esta situação.

10.23 a. Determine o número de elétrons desemparelhados, o momento magnético e a energia de estabilização do campo ligante para cada um dos seguintes complexos:



b. Por que dois destes complexos são tetraédricos e os demais são octaédricos?

c. Por que a geometria tetraédrica é mais estável para $\text{Co}(\text{II})$ do que para $\text{Ni}(\text{II})$?

10.24 Os íons $2+$ da primeira série de transição geralmente mostram uma preferência pela geometria octaédrica do que pela geometria tetraédrica. No entanto, o número de complexos tetraédricos formados segue a ordem $\text{Co} > \text{Fe} > \text{Ni}$.

a. Calcule as energias de estabilização do campo ligante para as simetrias tetraédricas e octaédricas para estes íons. Use as diferenças em EECL para geometrias octaédricas versus tetraédricas para avaliar a estabilidade relativa das possíveis configurações. Use a estimativa que $\Delta_t = \frac{4}{9}\Delta_o$ para expressar os valores EECL em termos de Δ_o . Considere dois casos de *spin* alto e baixo, conforme apropriado para os complexos octaédricos. Esses números explicam essa ordem?

b. O modelo de sobreposição angular oferece alguma vantagem para explicar esta ordem? Para fazer esta avaliação, determine as diferenças entre as energias de configuração eletrônica para as geometrias tetraédricas e octaédricas, usando o modelo de sobreposição angular. Considere casos de *spin* alto e baixo, conforme apropriado.

10.25 Exceto nos casos em que a geometria do ligante requerer, a geometria quadrada-planar ocorre mais comumente com íons d^7 , d^8 e d^9 e com ligantes aceptores- π de campo forte. Explique por que essas condições apoiam a geometria quadrada planar.

10.26 Use a abordagem da teoria de grupo da Seção 10.7 para preparar um diagrama de nível de energia para

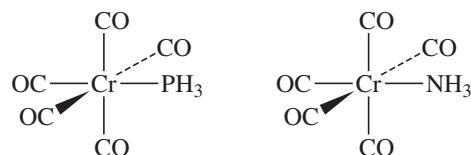
- um complexo quadrado-piramidal.
- um complexo pentagonal-bipiramidal.

10.27 Complexos de cobalto(I) são relativamente raros em comparação com $\text{Co}(\text{II})$ e $\text{Co}(\text{0})$, mas são conhecidos os complexos $\text{CoX}(\text{PPh}_3)_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) com geometria de coordenação tetraédrica aproximada sobre o centro metálico d^8 de *spin* alto. O modelo de sobreposição angular foi usado para analisar a estrutura eletrônica de $\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3$, onde três moléculas independentes (com ângulos e comprimentos de ligação muito semelhantes, embora estatisticamente diferentes) foram observadas na célula unitária (J. Krzystek, A. Ozarowski, S. A. Zvyagin, J. Tesler, *Inorg. Chem.*, **2012**, *51*, 4954). Usando os parâmetros de sobreposição angular para a molécula 1 na Tabela 3 dessa referência, gere um diagrama de nível de energia para $\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3$. A estrutura eletrônica prevista por este método era previsível para você? Explique sua resposta. Com base na Tabela 3, os ligantes cloreto são melhores doadores- π , e os ligantes trifenilfosfina melhores doadores- σ em $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ do que $\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3$. Qual é provavelmente o fator mais importante que faz com que estas diferenças ocorram?

10.28 O monofluoreto de nitrogênio, NF , pode servir como um ligante em complexos de metais de transição.

- Prepare um diagrama de nível de energia orbital molecular para a molécula de NF , mostrando claramente como os orbitais atômicos interagem.
- Se NF pode interagir com um íon de metal de transição para formar uma ligação química, que tipo(s) de interações ligante-metal seria(m) mais importante(s)? Você espera que NF seja alto ou baixo na série espectroquímica? Explique sua resposta.

10.29 Foram relatados cálculos sobre as mudanças que ocorrem quando os compostos a seguir são oxidados por um elétron. (Ver T. Leyssens, D. Peeters, A. G. Orpen, J. N. Harvey, *New J. Chem.*, **2005**, *29*, 1424–1430.)



- Quando estes compostos são oxidados, qual é o efeito sobre as distâncias $\text{C}-\text{O}$? Explique sua resposta.
- Quando estes compostos são oxidados, qual é o efeito sobre as distâncias $\text{Cr}-\text{P}$? E na distância $\text{Cr}-\text{N}$? Explique sua resposta.

10.30 Um dos complexos hidreto mais impressionantes é énea-hidridorrenato, $[\text{ReH}_9]^{2-}$, que tem geometria trigonal piramidal triencapuzada. Qual é o grupo de pontos desse íon? Construa uma representação usando os orbitais do hidrogênio como base. Reduza isto para suas representações irreduzíveis componentes e determine quais orbitais de Re são de simetria adequada para interagir com os grupos de orbitais do hidrogênio.

10.31 A molécula linear que FeH_2 foi observada em fase gasosa. (Ver H. Korsgen, W. Urban, J. M. Brown, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*,

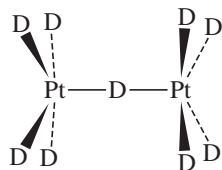
3861.) Suponha que o átomo de ferro potencialmente possa usar orbitais s , p e d para interagir com os hidrogênios. Se o eixo z for colinear com o eixo molecular:

- Faça um esboço dos grupos de orbitais dos átomos de hidrogênio que potencialmente poderiam interagir com o ferro.
- Mostre como os grupos de orbitais e o átomo central poderiam interagir.
- Qual interação você esperaria que fosse a mais forte? E a mais fraca? Explique resumidamente. (Nota: as energias potenciais dos orbitais encontram-se no Apêndice B-9).

10.32 Embora CrH_6 não tenha sido sintetizado, isso não deve nos impedir de considerar quais seriam suas propriedades! A ligação em CrH_6 e em outras pequenas moléculas relacionadas de interesse teórico foi investigada. (R. J. Gillespie, S. Noury, J. Pilme, B. Silvi, *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 3248). Desenhe um diagrama orbital molecular (diagrama de nível de energia), mostrando as interações entre os orbitais d dos metais e os orbitais ligantes relevantes em CrH_6 , assumindo que a geometria seja octaédrica. Não se esqueça de levar em conta as energias potenciais orbitais (Apêndice B-9).

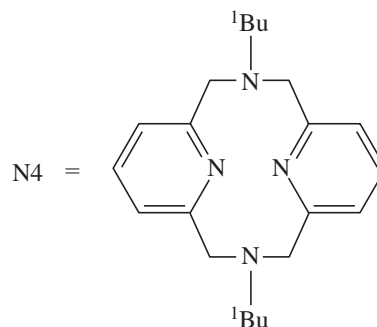
10.33 O íon $[\text{Pt}_2\text{D}_9]^{5-}$, mostrado abaixo, tem geometria em eclipse.

- Qual é o grupo de pontos desse íon?
- Suponha que as platinas potencialmente possam usar orbitais s , p e d para interagir com o deutério central. Se o eixo z for escolhido para ser colinear com o eixo principal de rotação:
 - Faça um esboço dos grupos de orbitais dos átomos de platina que potencialmente poderiam interagir com o D central. Não deixe de nomear todos os orbitais.
 - Mostre como os grupos de orbitais e o átomo central poderiam interagir.
 - Qual interação você esperaria que fosse a mais forte e por quê?



10.34 Com base nos orbitais moleculares, explique por que a distância Mn–O a em $[\text{MnO}_4]^{2-}$ é maior (em 3,9 pm) do que em $[\text{MnO}_4]^-$. (Ver G. J. Palenik, *Inorg. Chem.*, **1967**, *6*, 503, 507.)

10.35 A preferência quadrado-planar de Pd(II) é claramente evidente em $(\text{N}4)\text{Pd}(\text{CH}_3)\text{Cl}$ ($\text{N}4 = N, N'$ -di-*tert*-butil-2, 11-diaza[3.3](2,6)piridinofano) (J.R. Khusnutdinova, N. P. Rath, L. M. Mirica, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 7303). Embora $\text{N}4$ seja um ligante potencialmente tetradentado, dois dos átomos de nitrogênio afastam-se do centro de Pd, criando uma geometria de coordenação quadrado-planar. Essa situação altera-se com a oxidação, gerando um complexo Pd(III) com uma geometria tetragonal. Faça um esboço da estrutura do produto de oxidação de $(\text{N}4)\text{Pd}(\text{CH}_3)\text{Cl}$ e determine os comprimentos de ligação, com suas distâncias, de modo a fornecer argumentos a favor da distorção de Jahn-Teller. Qual orbital d do metal acredita-se que contribua mais para o HOMO do complexo oxidado? Sem alterar nenhum dos átomos doadores, como o ligante pode ser sutilmente modificado para aumentar a energia desse HOMO? Faça um esboço do ligante modificado que você introduziria e explique o raciocínio usado para sua escolha em termos de por que ele pode aumentar a energia do HOMO.



10.36 Os *clusters* contendo vários íons metálicos com altos valores de *spin* e distorções Jahn-Teller podem apresentar ferromagnetismo independentemente e são chamados de *ímãs de molécula única*. A reação de $\{2-[(3\text{-metolaminoetolimino})\text{-metil}]\text{-fenol}\}$ (HL^1) com acetato de manganês(II) e azida sódica em metanol resultou no dímero de Mn(III) $[\text{MnL}^1(\text{N}_3)(\text{OCH}_3)_2]$. Faça um esboço deste complexo e use argumentos relacionados ao comprimento de ligação para discutir o resultado mais óbvio da distorção de Jahn-Teller (S. Naiya, S. Biswas, M. G. B. Drew, C. J. Gómez-García, A. Ghosh, *Inorg. Chem.*, **2012**, *51*, 5332).

10.37 O 1,4,7-triazaciclono-nano (*tacn*) potencialmente tridentado é amplamente utilizado. O *tacn* triprotonado reage com K_2PdCl_4 e produz sais de $[\text{Pd}(\text{tacn})(\text{Htacn})]^{3+}$ com um dos átomos catiônicos de nitrogênio não ligado (A. J. Blake, L. M. Gordon, A. J. Holder, T. I. Hyde, G. Reid, M. Schröder, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1988**, 1452). Que característica estrutural de $[\text{Pd}(\text{tacn})(\text{Htacn})]^{3+}$ é surpreendente? Como os autores justificam essa característica? Proponha uma explicação alternativa, tendo em mente que o hidrogênio que resulta no nitrogênio carregado positivamente e não ligado a Pd não pode ser localizado no desenho da Figura 1. A oxidação de $[\text{Pd}(\text{tacn})_2]^{2+}$ produz $[\text{Pd}(\text{tacn})_2]^{3+}$. Faça um esboço da estrutura de $[\text{Pd}(\text{tacn})_2]^{3+}$ (incorretamente identificado na Figura 3 da referência) e informe os comprimentos de ligação (com suas distâncias) que definem sua distorção Jahn-Teller.

Os problemas a seguir requerem o uso de software de modelagem molecular.

10.38 Observou-se que o íon $[\text{TiH}_6]^{2-}$ tem simetria O_h . (Ver I. B. Bersuker, N. B. Balabanov, D. Pekker, J. E. Boggs, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 10478.)

- Usando os orbitais H dos ligantes como base, construa uma representação redutível (o equivalente de simetria de um conjunto de grupo de orbitais) para este íon.
- Reduza esta representação a suas representações irredutíveis componentes.
- Quais orbitais de Ti são adequados para a interação com cada um dos resultados da parte **b**?
- Mostre as interações de orbitais d de Ti com o grupo de orbital(is) apropriado, nomeando-os para mostrar as representações irredutíveis correspondentes, em um diagrama de nível de energia. Identifique Δ_o neste diagrama. (Nota: as energias potenciais dos orbitais úteis encontram-se no Apêndice B-9).
- Agora, utilize *software* de modelagem molecular para calcular e exibir os orbitais moleculares de $[\text{TiH}_6]^{2-}$. Compare os resultados com seu trabalho na parte **d** e com a Figura 10.5 e aponte as semelhanças e diferenças.

- 10.39** Calcule e mostre os orbitais moleculares do íon octaédrico $[\text{TiF}_6]^{3-}$.
- Identifique os orbitais ligantes e orbitais antiligantes t_{2g} e e_g , e indique quais orbitais d de Ti estão envolvidos em cada um.
 - Compare seus resultados com as Figuras 10.5 e 10.7. Eles indicam que o fluoreto está agindo como um doador- π , bem como um doador- σ ?
- 10.40** A reação de muitos compostos de ferro(III) com ácido clorídrico produz o íon tetraédrico $[\text{FeCl}_4]^-$. Calcule e mostre os orbitais moleculares desse íon.
- Identifique os orbitais e e t_2 envolvidos na ligação Fe-Cl (ver Figuras 10.18 e 10.19) e indique quais orbitais d de Fe estão envolvidos em cada um.
 - Compare seus resultados com a Figura 10.19. Aponte as semelhanças e diferenças.
- 10.41** A Tabela 10.12 fornece valores de Δ_o para oito complexos octaédricos de cromo(III). Selecione três dos ligantes listados, desenhe as estruturas de seus complexos octaédricos de Cr(III) e calcule e mostre os orbitais moleculares. Identifique os orbitais t_{2g} e e_g , indique a energia de cada um e determine os valores de Δ_o . Seu resultado é compatível com os valores na tabela? (Nota: os resultados são suscetíveis a variações significativas dependendo do nível de sofisticação do *software* usado. Se você tem vários programas de modelagem molecular disponíveis, pode querer experimentá-los para comparar seus resultados.)

Química de coordenação III: espectros eletrônicos

Talvez o aspecto mais marcante de muitos compostos de coordenação de metais de transição seja suas cores vivas. O corante azul da Prússia, por exemplo, foi usado como um pigmento por mais de dois séculos e ainda é usado em cópias heliográficas. É um composto de coordenação complicado envolvendo ferro(II) e ferro(III) coordenados octaédricamente por cianeto. Muitas pedras preciosas apresentam cores resultantes de íons de metais de transição incorporados em suas redes cristalinas. Por exemplo, as esmeraldas são verdes em consequência da incorporação de pequenas quantidades de cromo(III) no $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ cristalino; as ametistas são violetas devido à presença de pequenas quantidades de ferro(II), ferro(III) e titânio(IV) em uma rede de Al_2O_3 ; e os rubis são vermelhos por causa do cromo(III), também em uma rede de Al_2O_3 . O grupo heme vermelho, um composto de coordenação de ferro presente na hemoglobina, é responsável pela cor do sangue. A maioria dos leitores provavelmente está familiarizada com $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ azul, um composto muitas vezes usado para demonstrar o crescimento de cristais grandes, altamente simétricos.

Por que muitos compostos de coordenação são coloridos, em contraste com outros compostos orgânicos, que são transparentes, ou quase isso, no espectro visível? Primeiramente, vamos rever o conceito de absorção de luz e como ela é medida. O espectro visível e ultravioleta dos compostos de coordenação de metais de transição envolve transições entre os orbitais d dos metais. Portanto, teremos de olhar atentamente para as energias desses orbitais (como discutido no Capítulo 10) e para as possíveis maneiras como os elétrons podem ser elevados de níveis de energia mais baixos para mais altos. Os níveis de energia da configuração eletrônica d – ao contrário das energias dos elétrons *individuais* – são um pouco mais complicados do que seria esperado, e é preciso considerar como os elétrons em orbitais atômicos podem interagir uns com os outros.

Para muitos compostos de coordenação, o espectro eletrônico de absorção fornece um método conveniente para determinar a magnitude do efeito dos ligantes sobre os orbitais d do metal. Embora em princípio possamos estudar este efeito para compostos de coordenação de qualquer geometria, concentramo-nos na geometria mais comum, a octaédrica, e examinaremos como o espectro de absorção pode ser usado para determinar a magnitude do parâmetro de campo ligante octaédrico Δ_o para uma variedade de complexos.

11.1 Absorção da luz

Ao explicar as cores dos compostos de coordenação, estamos lidando com o fenômeno das *cores complementares*: se um composto absorve a luz de uma cor, vemos o complemento dessa cor. Por exemplo, quando a luz branca (que contém um amplo espectro de todos os comprimentos de onda visíveis) passa através de uma substância que absorve a luz vermelha, a cor observada é verde. Verde é o complemento de vermelho, portanto, o verde predomina visualmente quando a luz vermelha é subtraída do branco. Cores complementares podem ser lembradas convenientemente como os pares de cores em lados opostos do disco de cores mostrado na margem desta página.

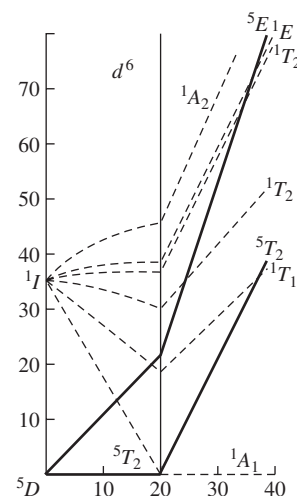
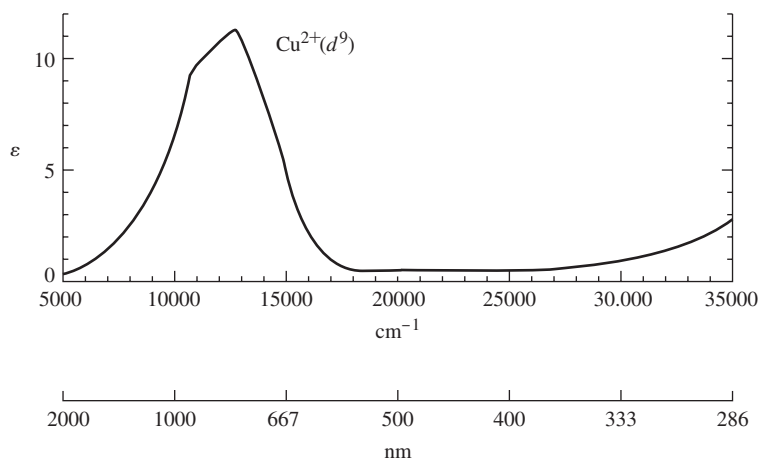


FIGURA 11.1 Espectro de absorção de $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. (*Introduction to Ligand Fields*, p. 221. Usado com consentimento de Brian Figgis.)



Um exemplo da química de coordenação é a cor azul escura, de soluções aquosas de compostos de cobre(II), contendo o íon $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. A cor azul é uma consequência da absorção da luz entre aproximadamente 600 e 1000 nm (máximo próximo de 800 nm; **Figura 11.1**), na região do amarelo ao infravermelho do espectro. A cor observada, o azul, é a cor complementar média da luz absorvida.

Não é sempre possível fazer uma previsão simples da cor diretamente a partir do espectro de absorção, em grande parte porque muitos compostos de coordenação contêm duas ou mais bandas de absorção de diferentes energias e intensidades. A cor final observada é a cor predominante após as várias absorções serem removidas da luz branca.

Para referência, os comprimentos de onda aproximados e as cores complementares às cores principais do espectro visível são apresentados na **Tabela 11.1**.

11.1.1 Lei de absorção de Beer-Lambert

Se a luz de intensidade I_0 num determinado comprimento de onda passa por uma solução contendo uma espécie que absorve a luz, a luz emerge com intensidade I que pode ser medida por um detector apropriado (**Figura 11.2**).

A lei de Beer-Lambert pode ser usada para descrever a absorção da luz (ignorando a dispersão e a reflexão da luz da superfície da cela) no comprimento de onda determinado por uma espécie absorvente na solução:

$$\log \frac{I_0}{I} = A = \epsilon lc$$

TABELA 11.1 Luz visível e as cores complementares

Faixa de comprimento de onda (nm)	Números de onda (cm^{-1})	Cor	Cor complementar
< 400	> 25000	Ultravioleta	
400 – 450	22000 – 25000	Violeta	Amarelo
450 – 490	20000 – 22000	Azul	Laranja
490 – 550	18000 – 20000	Verde	Vermelho
550 – 580	17000 – 18000	Amarelo	Violeta
580 – 650	15000 – 17000	Laranja	Azul
650 – 700	14000 – 15000	Vermelho	Verde
> 700	< 14000	Infravermelho	

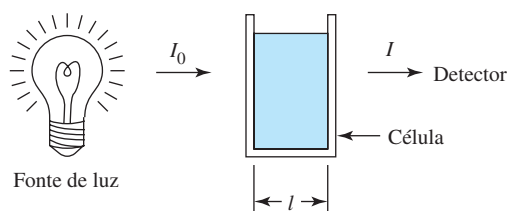


FIGURA 11.2 Absorção de luz pela solução.

onde

A = absorbância

ϵ = absortividade molar ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) (também conhecida como coeficiente de extinção molar)

l = comprimento (cm) através da solução (caminho óptico)

c = concentração de espécies absorventes (mol L^{-1})

A absorbância é uma grandeza adimensional. Uma absorbância de 1,0 corresponde a 90% de absorção no comprimento de onda determinado,¹ uma absorbância de 2,0 corresponde a 99% de absorção e assim por diante.

Os espectrofotômetros comumente obtêm espectros como gráficos de absorbância *versus* comprimento de onda. A absortividade molar é uma característica da espécie que está absorvendo a luz e é altamente dependente do comprimento de onda. Um gráfico de absortividade molar *versus* comprimento de onda revela um espectro característico da molécula ou do íon em questão, como na Figura 11.1. Como veremos, esse espectro é uma consequência das transições entre estados de diferentes energias e pode fornecer informações valiosas sobre os estados e, por sua vez, sobre a estrutura e a ligação da molécula ou íon.

Embora a grandeza mais comumente usada para descrever a luz absorvida seja o comprimento de onda, a energia e a frequência também são usadas. Além disso, o número de onda, a quantidade de ondas por centímetro (uma quantidade proporcional à energia), frequentemente é usado, em especial na referência à luz infravermelha. Para referência, as relações entre essas quantidades são dadas pelas equações

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc \left(\frac{1}{\lambda} \right) = hc\bar{\nu}$$

onde

E = energia

h = constante de Planck = $6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}$

c = velocidade da luz = $2,998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$

ν = frequência (s^{-1})

λ = comprimento de onda (frequentemente em nm)

$\frac{1}{\lambda}$ = $\bar{\nu}$ número de onda (cm^{-1})

11.2 Números quânticos de átomos multieletrônicos

A absorção de luz resulta na excitação de elétrons de estados de baixa energia para estados de energia mais alta. Como esses estados são quantizados, observamos a absorção em “bandas” (como na Figura 11.1), com a energia de cada banda sendo correspondente à diferença de energia entre os estados iniciais e finais. Para compreender esses estados e as transições de energia entre eles, primeiro precisamos considerar como os elétrons em átomos podem interagir uns com os outros.

Embora os números quânticos e as energias de elétrons individuais possam ser descritas em termos bastante simples, as interações entre elétrons complicam esta situação. Algumas dessas interações foram discutidas na Seção 2.2.3: como um resultado das repulsões entre elétrons (caracterizadas pela energia Π_e), os elétrons tendem a ocupar orbitais separados; como resultado da energia de troca (Π_e), elétrons em orbitais separados tendem a ter *spins* paralelos.

¹ Para absorbância = 1,0; $\log(I_o/I) = 1,0$. Portanto, $I_o/I = 10$ e $I = 0,10$ $I_o = 10\% \times I_o$; 10% da luz é transmitida e 90% é absorvida.

Considere novamente o exemplo dos níveis de energia de um átomo de carbono. O carbono tem a configuração de elétron $1s^2 2s^2 2p^2$. À primeira vista, podemos esperar que os elétrons p sejam degenerados e tenham a mesma energia. No entanto, existem três grandes níveis de energia para os elétrons p^2 , diferenciando-se em energia pelas energias de emparelhamento e de troca (Π_c e Π_e). Além disso, o nível principal com menos energia é dividido em três energias ligeiramente diferentes, para um total de cinco níveis de energia. Como uma alternativa à discussão apresentada na Seção 2.2.3, cada nível de energia pode ser descrito como uma combinação dos valores m_l e m_s dos elétrons $2p$.

Independentemente, cada um dos elétrons $2p$ poderia ter qualquer uma das seis combinações possíveis de m_l e m_s :

$$\begin{aligned} n = 2, l = 1 & \quad (\text{números quânticos definindo orbitais } 2p) \\ m_l = +1, 0 \text{ ou } -1 & \quad (\text{três valores possíveis}) \\ m_s = +\frac{1}{2} \text{ ou } -\frac{1}{2} & \quad (\text{dois valores possíveis}) \end{aligned}$$

Os elétrons $2p$ não são independentes uns dos outros. No entanto, os momentos angulares orbitais (caracterizados por valores de m_l) e os momentos angulares *spin* (caracterizados por valores de m_s) dos elétrons $2p$ interagem de um modo denominado **acoplamento de Russell-Saunders** ou **acoplamento LS**.^{II} Uma visão simplista é considerar um elétron como uma partícula; seus movimentos orbital e *spin* geram campos magnéticos (uma carga em movimento gera um campo magnético) e esses campos criados por vários elétrons podem interagir. Essas interações produzem estados atômicos chamados **microestados** que podem ser descritos por novos números quânticos:

$$\begin{aligned} M_L &= \Sigma m_l & \text{Momento angular orbital total} \\ M_S &= \Sigma m_s & \text{Momento angular de spin total} \end{aligned}$$

Como os números quânticos m_l e m_s fornecem informações sobre os campos magnéticos gerados pelos elétrons por causa de seu orbital e *spin*, respectivamente, precisamos determinar quantas combinações dos valores de m_l e m_s são possíveis para uma configuração p^2 para avaliar as diferentes interações entre esses campos.^{III} Essas combinações permitem a determinação dos valores correspondentes de M_L e M_S . Para simplificação, designaremos o valor de m_s de cada elétron por um + sobrescrito, que representa, $m_s = +\frac{1}{2}$, ou -, representando $m_s = -\frac{1}{2}$. Por exemplo, um elétron tendo $m_l = +1$ e $m_s = +\frac{1}{2}$ vai ser escrito como 1^+ .

Um possível conjunto de valores para os dois elétrons na configuração p^2 seria

$$\left. \begin{array}{lll} \text{Primeiro elétron:} & m_l = +1 & \text{e} \quad m_s = +\frac{1}{2} \\ \text{Segundo elétron:} & m_l = 0 & \text{e} \quad m_s = -\frac{1}{2} \end{array} \right\} \text{notação: } 1^+0^-$$

Cada conjunto de números quânticos possíveis, tais como 1^+0^- , que comunica cada acoplamento possível único dos campos magnéticos dos elétrons, é chamado de microestado.

O próximo passo é tabular os microestados possíveis. Ao fazer isso, precisamos tomar duas precauções: (1) ter certeza de que nenhum dos dois elétrons no mesmo microestado tem números quânticos idênticos (aplica-se o princípio da exclusão de Pauli) e (2) contar apenas os microestados *únicos*. Por exemplo, os microestados 1^+0^- e 0^-1^+ , 0^+0^- e 0^-0^+ em uma configuração p^2 são duplicados e apenas um de cada par será considerado.

Se determinarmos todos os possíveis microestados e pudermos tabulá-los de acordo com seus valores de M_L e M_S , obteremos um total de 15 microestados.^{IV} Esses microestados podem ser organizados de acordo com seus valores de M_L e M_S e serão citados convenientemente em uma tabela de microestados, conforme mostrado na **Tabela 11.2**.

^{II} Para uma discussão mais avançada de acoplamento e sua teoria subjacente, ver M. Gerloch, *Orbitals, Terms, and States*, Wiley InterScience, New York, 1986.

^{III} Elétrons em orbitais preenchidos podem ser ignorados, porque seu *spin* final e os momentos angulares orbitais são ambos zero.

^{IV} O número de microestados é $i!/j!(i-j)!$, onde i = número de combinações m_l, m_s (seis aqui, porque m_l pode ter valores de 1, 0 e -1, e m_s pode ter valores de $+\frac{1}{2}$ e $-\frac{1}{2}$) e j = número de elétrons.

TABELA 11.2 Tabela de microestados para p^2

		M_S		
		-1	0	+1
M_L	+2		$1^+ 1^-$	
	+1	$1^- 0^-$	$1^+ 0^-$ $1^- 0^+$	$1^+ 0^+$
	0	$-1^- 1^-$	$-1^+ 1^-$ $0^+ 0^-$ $-1^- 1^+$	$-1^+ 1^+$
	-1	$-1^- 0^-$	$-1^+ 0^-$ $-1^- 0^+$	$-1^+ 0^+$
	-2		$-1^+ -1^-$	

EXEMPLO 11.1

Determine os microestados possíveis para uma configuração $s^1 p^1$ e use-os para preparar uma tabela de microestados.

O elétron s pode ter $m_l = 0$ e $m_s = \pm \frac{1}{2}$.

O elétron p pode ter $m_l = +1, 0, -1$ e $m_s = \pm \frac{1}{2}$.

A tabela de microestados resultante é então

		M_S		
		-1	0	+1
M_L	+1	$0^- 1^-$	$0^- 1^+$ $0^+ 1^-$	$0^+ 1^+$
	0	$0^- 0^-$	$0^+ 0^-$ $0^- 0^+$	$0^+ 0^+$
	-1	$0^- -1^-$	$0^- -1^+$ $0^+ -1^-$	$0^+ -1^+$

Neste caso, como $0^+ 0^-$ e $0^- 0^+$ são microestados diferentes, porque o primeiro elétron é um s e o segundo elétron é um p , ambos devem ser contados.

EXERCÍCIO 11.1 Determine os microestados possíveis para uma configuração d^2 e use-os para preparar uma tabela de microestados. (Sua tabela deve conter 45 microestados!)

Agora vemos como os números quânticos m_l e m_s associados com elétrons individuais podem ser combinados em números quânticos M_L e M_S , que descrevem os microestados atômicos. M_L e M_S , por sua vez, originam os números quânticos L , S e J . Coletivamente, estes números quânticos descrevem a energia e a simetria de um átomo ou íon e determinam as possíveis transições entre diferentes estados energéticos. Essas transições são responsáveis pelas cores observadas em muitos compostos de coordenação, como será discutido mais à frente neste capítulo.

Os números quânticos que descrevem estados de átomos polieletrônicos são definidos como segue:

L = número quântico de momento angular orbital total

S = número quântico de momento angular *spin* total

J = número quântico de momento angular total

Esses números quânticos do momento angular são determinados pelas somas dos vetores dos números quânticos individuais; a determinação de seus valores é descrita nesta seção e na seguinte.

Números quânticos L e S descrevem conjuntos de microestados, enquanto M_L e M_S descrevem os microestados eles mesmos. L e S são os maiores valores possíveis de M_L e M_S . M_L é relacionado a L tanto quanto m_l é relacionado a l , e os valores de M_S e m_s são similarmente relacionados:

Estados atômicos	Elétrons individuais
$M_L = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm L$	$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$
$M_S = S, S - 1, S - 2, \dots, -S$	$m_s = +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$

Assim como o número quântico m_l descreve o componente z do campo magnético devido ao movimento orbital de um elétron, o número quântico M_L descreve o componente z do campo magnético associado a um microestado. Da mesma forma, m_s descreve o campo magnético devido ao *spin* do elétron em uma direção de referência (geralmente definida como a direção z), e M_S descreve o componente análogo do campo magnético produzido pelo *spin* do elétron para um microestado.

Os valores de L correspondem aos estados atômicos descritos como S , P , D , F e estados mais elevados de forma semelhante à designação dos orbitais atômicos como s , p , d e f . Os valores de S (decorrentes de M_S) são usados para calcular a **multiplicidade de *spin***, definida como $2S + 1$. Por exemplo, estados tendo multiplicidades de *spin* de 1, 2, 3 e 4 são descritos como estados *singleto*, *dubleto*, *tripleto* e *quarteto*. A multiplicidade de *spin* é designada como um sobrescrito à esquerda. Exemplos de estados atômicos são dados na [Tabela 11.3](#) e nos exemplos a seguir.^V

Estados atômicos caracterizados por S e L são frequentemente chamados de **termos para íons livres** (às vezes, termos de Russell-Saunders) porque descrevem os átomos ou íons individuais, livres de ligantes. Seus rótulos são frequentemente chamados de **símbolos de termo**.^{VI} Símbolos de termo são compostos de uma letra relativa ao valor de L e um sobrescrito à esquerda para a multiplicidade de *spin*. Por exemplo, o símbolo de termo 3D corresponde a um estado no qual $L = 2$ e a multiplicidade de *spin* ($2S + 1$) é 3; 5F marca um estado no qual $L = 3$ e $2S + 1 = 5$.

$L = 0$	Estado S
$L = 1$	Estado P
$L = 2$	Estado D
$L = 3$	Estado F

TABELA 11.3 Exemplos de estados atômicos (termos para íons livres) e números quânticos

Termo	L	S
1S	0	0
2S	0	$\frac{1}{2}$
3P	1	1
4D	2	$\frac{3}{2}$
5F	3	2

Termos para íons livres são muito importantes na interpretação dos espectros de compostos de coordenação. Os exemplos a seguir mostram como determinar os valores de L , M_L , S e M_S para um determinado termo e como preparar tabelas de microestados a partir deles.

^V Infelizmente, S é usado de duas maneiras: para designar o número quântico *spin* atômico e para designar um estado com $L = 0$. Os químicos não são sempre sensatos na escolha de seus símbolos!

^{VI} Embora o *termo* e o *estado* sejam com frequência usados alternadamente, o *termo* é sugerido como a denominação preferida para os resultados do acoplamento de Russell-Saunders recém-descrito, e *estado*, para os resultados do acoplamento *spin*-órbita, descrito na seção a seguir, incluindo o número quântico J . Na maioria dos casos, os significados de *termo* e *estado* podem ser deduzidos pelo contexto. (Ver B. N. Figgis, "Ligand Field Theory," in G. Wilkinson, R. D. Gillard e J. A. McCleverty, eds. *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 1, Pergamon Press, Elmsford, NY, 1987, p. 231.)

EXEMPLO 11.2**¹S (singleto S)**

Um termo *S* tem $L = 0$ e, portanto, deve ter $M_L = 0$. A multiplicidade de *spin* (o sobrescrito) é $2S + 1$. Como $2S + 1 = 1$, *S* deve ser igual a 0 (e $M_S = 0$). Só pode haver um microestado tendo $M_L = 0$ e $M_S = 0$ para um termo ¹*S*. Para a configuração mínima de dois elétrons, temos o seguinte:

		M_S	
		0	
M_L	0	0^+0^-	

ou

		M_S	
		0	
M_L	0	x	

Cada microestado é designado pelo x na segunda forma da tabela.

²P (duplete P)

Um termo *P* tem $L = 1$; portanto, o M_L pode ter três valores: $+1$, 0 e -1 . A multiplicidade de *spin* é $2 = 2S + 1$. Portanto, $S = \frac{1}{2}$, e M_S pode ter dois valores: $+\frac{1}{2}$ e $-\frac{1}{2}$. Existem seis microestados em um termo ²*P* (3 linhas $\times$ 2 colunas). Para o caso mínimo de um elétron, temos o seguinte:

			M_S	
			$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$
M_L	1	1^-	1^+	
	0	0^-	0^+	
	-1	-1^-	-1^+	

ou

			M_S	
			$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$
M_L	1	x	x	
	0	x	x	
	-1	x	x	

A multiplicidade de *spins* é igual ao número de valores possíveis de M_S ; portanto, a multiplicidade de *spins* é simplesmente o número de colunas na tabela de microestados.

EXERCÍCIO 11.2 Para cada um dos seguintes termos para íons livres, determinar os valores de L , M_L , S e M_S . Diagramar a tabela de microestados, como nos exemplos anteriores: ²*D*, ¹*P* e ²*S*.

Por fim, estamos em uma posição para retornar à tabela de microestados p^2 e reduzi-la a seus estados (termos) atômicos constituintes. Para fazer isso, é suficiente designar cada microestado simplesmente por x ; é importante tabular o número de microestados, mas não é necessário escrever completamente cada microestado.^{VII}

Para reduzir esta tabela de microestados a seus termos componentes para íons livres, observe que cada um dos termos descritos nos exemplos e no Exercício 11.2 consiste de uma disposição retangular de microestados. Para reduzir a tabela de microestados p^2 em seus termos, tudo que é necessário é encontrar as disposições retangulares. Este processo é ilustrado na **Tabela 11.4**. Para cada termo, a multiplicidade de *spins* é a mesma que o número de colunas de microestados: um termo singleto (tal como ¹*D*) tem uma coluna única, um termo duplete tem duas colunas, um termo tripleto (tal como ³*P*) tem três colunas e assim por diante.

Portanto, a configuração eletrônica p^2 dá origem a três termos para íons livres, designados ³*P*, ¹*D* e ¹*S*. Esses termos têm energias diferentes; eles representam os três estados com diferentes graus de interações elétron-elétron. Para nosso exemplo de uma configuração p^2 para um átomo de carbono, os termos ³*P*, ¹*D* e ¹*S* têm três energias distintas – os três principais níveis de energia observados experimentalmente.

^{VII} Para uma abordagem alternativa, onde cada microestado é gerado na íntegra, consulte D. A. McQuarrie, *Quantum Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, 1983, p. 313.

TABELA 11.4 Tabela de microestados para p^2 e sua redução aos termos para íons livres

		M_S		
		-1	0	+1
	+2		x	
	+1	x	x	x
M_L	0	x	x	x
	-1	x	x	x
	-2		x	

		M_S		
		-1	0	+1
	+2		x	
	+1		x	
M_L	0		x	
	-1		x	
	-2		x	

 1D

		M_S		
		-1	0	+1
	+2			
	+1	x	x	x
M_L	0	x	x	x
	-1	x	x	x
	-2			

 3P

		M_S		
		-1	0	+1
	+2			
	+1			
M_L	0		x	
	-1			
	-2			

 1S

NOTA: os termos 1S e 1D têm energia maior do que o termo 3P . As energias relativas dos termos de maior energia como esses não podem ser determinadas por regras simples.

Nesse procedimento, a etapa final é determinar qual termo possui a menor energia usando duas das regras de Hund:

$2p$	$\uparrow$	$\uparrow$	_____
$2s$	$\uparrow \downarrow$		
$1s$	$\uparrow \downarrow$		

1. O termo fundamental (termo de menor energia) tem a maior multiplicidade de *spins*. Em nosso exemplo de p^2 , o termo fundamental é 3P . Este termo pode ser identificado como tendo a configuração na margem da página. Algumas vezes é chamada de *regra de Hund da multiplicidade máxima*, apresentada na Seção 2.2.3.
2. Se dois ou mais termos partilham a multiplicidade de *spin* máxima, o termo fundamental é aquele que tem o maior valor de L .
Por exemplo, se os termos 4P e 4F são ambos encontrados para uma configuração eletrônica, 4F tem energia menor: 4F tem $L = 3$, e 4P tem $L = 1$.

EXEMPLO 11.3

Reduzir a tabela de microestados da configuração de $s^1 p^1$ para seus componentes de termos para íons livres e identificar o termo para o estado fundamental.

A tabela de microestados (preparada no Exemplo 11.1) é a soma das tabelas de microestados para os termos 3P e 1P :

		M_S		
		-1	0	+1
	+1	x	x	x
M_L	0	x	x	x
	-1	x	x	x

 3P

		M_S		
		-1	0	+1
	+1		x	
M_L	0		x	
	-1		x	

 1P

A regra de Hund de multiplicidade máxima exige 3P como o estado fundamental.

EXERCÍCIO 11.3 No Exercício 11.1, você obteve uma tabela de microestados para a configuração d^2 . Reduza a tabela a seus termos componentes para íons livres, e identifique o termo para o estado fundamental.

11.2.1 Acoplamento *spin-órbita*

Até este ponto na discussão de átomos polieletrônicos, os momentos angulares orbitais e *spins* foram tratados separadamente. Um fator adicional é importante: os momentos angulares orbitais e os *spins* (ou os campos magnéticos associados a eles) se acoplam um ao outro, um fenômeno conhecido como *acoplamento spin-órbita*. Em átomos polieletrônicos, os números quânticos S e L combinam-se para formar o número quântico momento angular total J . O número quântico J pode ter os seguintes valores:

$$J = L + S, L + S - 1, L + S - 2, \dots, |L - S|$$

O valor de J é dado como um subscrito.

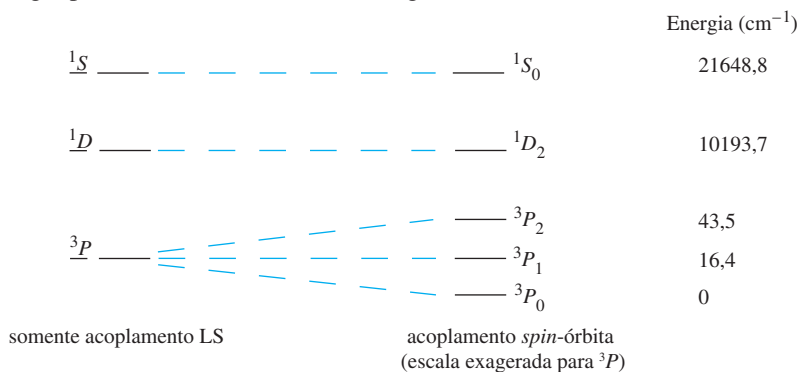
EXEMPLO 11.4

Determine os valores possíveis de J para os termos de carbono.

Para os símbolos do termo descritos acima para o carbono, os termos 1D e 1S têm somente um valor de J , considerando que o termo 3P tem três energias ligeiramente diferentes, cada uma descrita por um J diferente. J pode ter apenas o valor 0 para o termo de 1S ($0 + 0$) e somente o valor 2 para o termo 1D ($2 + 0$). Para o termo 3P , J pode ter três valores 2, 1 e 0 ($1 + 1$, $1 + 1 - 1$ e $1 + 1 - 2$).

EXERCÍCIO 11.4 Determine os possíveis valores de J para os termos obtidos de uma configuração d^2 no Exercício 11.3.

O acoplamento *spin-órbita* divide os termos para íons livres nos diferentes estados de energias. O termo 3P , portanto, divide-se em três estados de energias diferentes, e o diagrama de nível de energia para o átomo de carbono é o seguinte:



Esses são os cinco estados de energia para o átomo de carbono referido no início desta seção. O estado de menor energia (acoplamento *spin-órbita* incluído) pode ser previsto pela **Terceira regra de Hund**:

- Para os subníveis (como p^2) que são menos da metade preenchidos, o estado com o menor valor de J tem a menor energia (3P_0 para p^2); para os subníveis que estão mais de metade preenchidos, o estado com o maior valor de J tem a menor energia. Os subníveis semipreenchidos têm apenas um valor possível de J .

Um exemplo de um subnível semipreenchido é uma configuração p^3 , que tem o termo fundamental 4S . 4S tem $L = 0$ e $S = \frac{3}{2}$. O valor máximo de $J = L + S = 0 + \frac{3}{2} = \frac{3}{2}$, e o valor mínimo

é $J = |L - S| = |0 - \frac{3}{2}| = \frac{3}{2}$. Como os valores máximos e mínimos de J são idênticos, apenas um valor, $\frac{3}{2}$, é possível. O termo para o estado fundamental é, portanto, $^4S_{\frac{3}{2}}$.

O acoplamento *spin*-órbita pode ter efeitos significativos sobre os espectros eletrônicos de compostos de coordenação, especialmente aqueles que envolvem metais bastante pesados (número atômico > 40). Por exemplo, Pb, o mais metálico dos elementos no grupo do carbono, tem os mesmos termos e níveis de energia padrão, como mostrado para o carbono. No entanto, as consequências para Pb do acoplamento *spin*-órbita são muito maiores: os níveis 3P_2 e 3P_1 estão 10650,5 e 7819,4 cm^{-1} , respectivamente, acima do nível 3P_0 . Esses três níveis no carbono são separados por apenas 43,5 cm^{-1} ! Em Pb, 1S_0 está 29466,8 cm^{-1} e o nível 1D_2 é 21457,9 cm^{-1} acima de 3P_0 .

11.3 Espectros eletrônicos de compostos de coordenação

Agora, podemos fazer a conexão entre as interações elétron-elétron e os espectros de absorção de compostos de coordenação. Na Seção 11.2, consideramos um método para determinar os microestados e termos para íons livres para configurações eletrônicas. Por exemplo, uma configuração d^2 dá origem a cinco íons livres para configurações eletrônicas. Por exemplo, uma configuração d^2 dá origem a cinco íons livres para configurações eletrônicas. Por exemplo, uma configuração d^2 dá origem a cinco íons livres para configurações eletrônicas. Por exemplo, uma configuração d^2 dá origem a cinco íons livres para configurações eletrônicas. Os espectros de absorção de compostos de coordenação, na maioria dos casos, envolvem os orbitais d do metal, e é consequentemente importante conhecer os termos para íons livres para possíveis configurações d . Determinar os microestados e termos para íons livres para configurações de três ou mais elétrons pode ser um processo tedioso. Esses dados estão listados para as possíveis configurações eletrônicas d na **Tabela 11.5**.

TABELA 11.5 Termos para íons livres para as configurações d^n

Configuração	Termos para íons livres
d^1	2D
d^2	$^1S^1D^1G$ $^3P^3F$
d^3	2D $^4P^4F$ $^2P^2D^2F^2G^2H$
d^4	5D $^1S^1D^1G$ $^3P^3F$ $^3P^3D^3F^3G^3H$ $^1S^1D^1F^1G^1I$
d^5	2D $^4P^4F$ $^2P^2D^2F^2G^2H$ $^2S^2D^2F^2G^2I$ $^4D^4G$ 6S
d^6	Mesmos que para d^4
d^7	Mesmos que para d^3
d^8	Mesmos que para d^2
d^9	Mesmos que para d^1
d^{10}	1S

NOTA: para qualquer configuração, os termos para íons livres são a soma daqueles listados. Por exemplo, para a configuração d^2 , os termos para íons livres são $^1S + ^1D + ^1G + ^3P + ^3F$.

Na interpretação de espectros de compostos de coordenação, muitas vezes é importante identificar o termo de menor energia. Uma maneira bastante simples e rápida de fazer isso é dada aqui, usando como exemplo uma configuração d^3 na simetria octaédrica.^{VIII}

1. Faça um esboço dos níveis de energia, mostrando os elétrons d .
2. Multiplicidade de *spin* do estado de menor energia = número de elétrons não pareados +1.^{IX}

Multiplicidade de *spin* = 3 + 1 = 4

^{VIII} Note que essa abordagem inclui os orbitais moleculares t_{2g} e e_g como orbitais atômicos metálicos, mesmo que esses orbitais moleculares tenham alguma contribuição dos ligantes. Com efeito, essa abordagem considera ligações metal-ligante para ter um alto grau de caráter iônico.

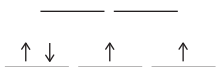
^{IX} Isso é equivalente à multiplicidade de *spin* = 2 S + 1, como mostrado anteriormente.

3. Determine o valor máximo possível de M_L (soma dos valores de m_l) para a configuração, como mostrado. Isso determina o tipo de termo para íons livres (por exemplo, S , P , D).
Máximo valor possível de M_L para três elétrons, conforme mostrado: $2 + 1 + 0 = 3$; portanto, termo F
4. Combine os resultados das Etapas 2 e 3 para obter o termo fundamental. 4F

O Passo 3 merece reflexão. O valor máximo de m_l para o primeiro elétron seria 2, o maior valor possível para um elétron d . Como os *spins* dos elétrons são paralelos, o segundo elétron não pode ter $m_l = 2$ também (violaria o princípio da exclusão); o valor mais alto que ele pode ter é $m_l = 1$. Por fim, o terceiro elétron não pode ter $m_l = 2$ ou 1, porque então teria os mesmos números quânticos que um dos dois primeiros elétrons; o valor mais alto de m_l que deste elétron poderia ter, portanto, seria 0. Consequentemente, o valor máximo de $M_L = 2 + 1 + 0 = 3$.

EXEMPLO 11.5

Qual é o termo fundamental para d^4 (*spin* baixo)?

1. 
2. Multiplicidade de *spin* = $2 + 1 = 3$
3. Maior valor possível de $M_L = 2 + 2 + 1 + 0 = 5$. Portanto, termo H .
Observe que aqui, $m_l = 2$ para os primeiros dois elétrons não viola o princípio de exclusão, porque os elétrons têm *spins* opostos.
4. Portanto, o termo fundamental é 3H .

EXERCÍCIO 11.5 Determine os termos fundamentais para configurações d^6 de *spin* alto e *spin* baixo na simetria O_h .

Com essa revisão dos estados atômicos, podemos agora considerar os estados eletrônicos de compostos de coordenação e como as transições entre esses estados originam os espectros observados. Antes de considerar os espectros específicos, no entanto, devemos também considerar quais tipos de transições são mais prováveis e, portanto, dão origem a absorções mais intensas.

11.3.1 Regras de seleção

As intensidades relativas das bandas de absorção são regidas por uma série de regras de seleção. Em função da multiplicidade de simetria e *spin* dos estados eletrônicos excitados e fundamentais, duas dessas regras são as seguintes:^{1,2}

1. As transições entre os estados de mesma paridade (simetria em relação a um centro de inversão) são proibidas. Por exemplo, transições entre os estados que surgem a partir de orbitais d são proibidas (transições $g \rightarrow g$; orbitais d são simétricos à inversão), mas as transições entre estados decorrentes de orbitais d e p são permitidas (transições $g \rightarrow u$; orbitais p são antissimétricos à inversão). Isso é conhecido como **regra de seleção de Laporte**.
2. As transições entre estados de multiplicidades de *spins* diferentes são proibidas. Por exemplo, transições entre estados 4A_2 e 4T_1 são “permitidas pelo *spin*”, mas entre 4A_2 e 2A_2 são “proibidas pelo *spin*”. Isso chama-se **regra de seleção do *spin***.

Essas regras parecem excluir a maioria das transições eletrônicas para complexos de metais de transição. No entanto, muitos destes complexos têm cores vivas, uma consequência dos vários mecanismos pelos quais estas regras podem ser relaxadas. Alguns destes mecanismos são os seguintes:

1. As ligações em complexos de metais de transição, como todas as ligações químicas, submetem-se a vibrações que podem alterar temporariamente a simetria. Complexos octaédricos, por exemplo, vibram de formas que o centro de simetria seja temporariamente perdido. Esse fenômeno, chamado *acoplamento vibrônico*, pode relaxar a primeira regra de seleção. Como consequência, as transições $d-d$ tendo absorvidades molares na faixa de aproximadamente 5 a 50 L mol⁻¹ cm⁻¹, comumente ocorrem, e muitas vezes são responsáveis pelas cores brilhantes desses complexos.
2. Complexos tetraédricos muitas vezes absorvem mais fortemente do que complexos octaédricos do mesmo metal, no mesmo estado de oxidação. A ligação σ de metal-ligante em complexos de metais de transição de simetria T_d pode ser descrita como envolvendo uma combinação de hibridização sp^3 e sd^3 dos orbitais metálicos; ambos os tipos de hibridização são compatíveis com a simetria. A mistura de caráter de orbital p (de simetria u) com caráter de orbital d fornece uma segunda maneira para relaxamento da primeira regra de seleção.
3. Em alguns casos, o acoplamento *spin*-órbita fornece um mecanismo de relaxamento da segunda regra de seleção, e a consequência é que as transições podem ser observadas de um estado fundamental de multiplicidade de *spin* para um estado excitado de multiplicidade de *spin* diferente. Tais bandas de absorção para complexos de metais de transição da primeira fileira são geralmente muito fracas, com as absorvidades molares típicas inferiores a 1 L mol⁻¹ cm⁻¹. Para complexos de metais de transição da segunda e terceira fileira, o acoplamento *spin*-órbita pode ser mais importante.

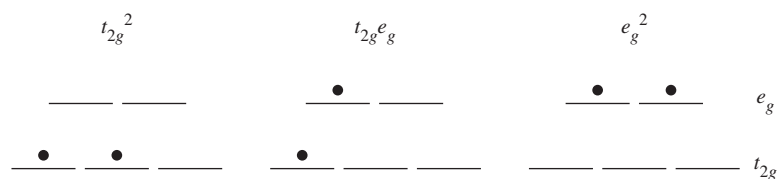
Exemplos de espectros ilustrando as regras de seleção e as formas em que eles podem ser relaxados serão dados a seguir. Nosso primeiro exemplo será um complexo metálico com uma configuração d^2 e geometria octaédrica $[V(H_2O)_6]^{3+}$.

Ao discutir os espectros, será particularmente útil relacionar os espectros eletrônicos de complexos de metais de transição para o campo ligante dividindo, Δ_o , para complexos octaédricos. Para fazer isso, será necessário apresentar **diagramas de correlação** e **diagramas de Tanabe-Sugano**.

11.3.2 Diagramas de correlação

A **Figura 11.3** é um exemplo de um diagrama de correlação para a configuração d^2 . Esses diagramas ilustram como as energias dos estados eletrônicos variam entre dois extremos:

1. **Íons livres (nenhum campo ligante).** No Exercício 11.4, os termos 3F , 3P , 1G , 1D e 1S foram obtidos para uma configuração d^2 , com o termo 3F tendo a menor energia. Esses termos descrevem os níveis de energia de um íon d^2 “livre” – no nosso exemplo, um íon V^{3+} – na ausência de quaisquer interações com ligantes. Nos diagramas de correlação, vamos mostrar esses termos para íons livres na extrema esquerda.
2. **Campo ligante forte.** Há três configurações possíveis para dois elétrons d em um campo ligante octaédrico:



No nosso exemplo, estas seriam as configurações eletrônicas possíveis de V^{3+} em um campo ligante extremamente forte (t_{2g}^2 seria o estado fundamental; os outros seriam estados excitados). Em diagramas de correlação, vamos mostrar esses estados na extrema direita como o *limite de campo forte*. Aqui, o efeito dos ligantes é tão forte que substitui completamente os efeitos de acoplamento de LS .

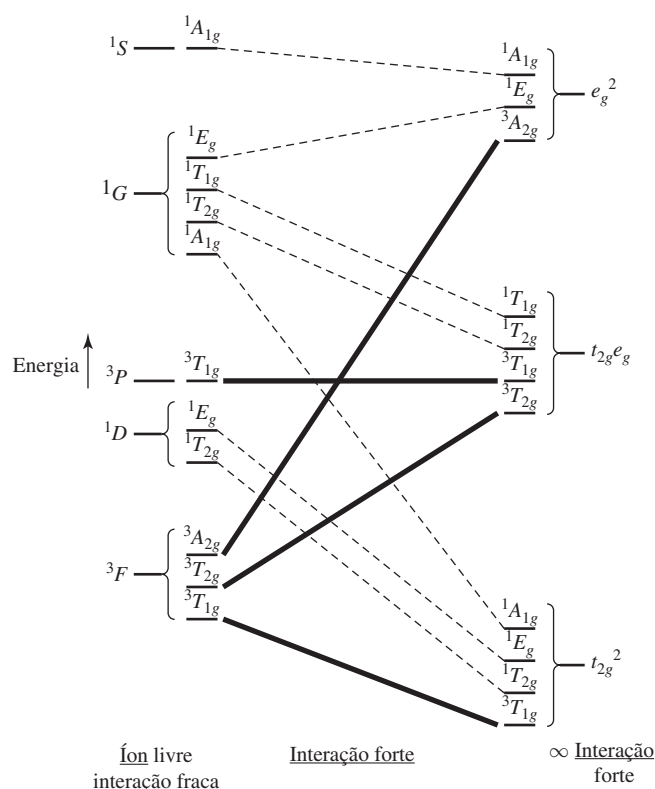


FIGURA 11.3 Diagrama de correlação para d^2 no campo ligante octaédrico.

Em compostos de coordenação reais, a situação é intermediária entre esses extremos.^X No campo zero, os valores dos elétrons individuais m_l e m_s se acoplam para formar, para d_2 , cinco termos $3F$, $3P$, $1G$, $1D$ e $1S$, representando os cinco estados atômicos com energias diferentes. Em um campo de força ligante muito alta, as configurações t_{2g}^2 , $t_{2g}e_g$ e e_g^2 predominam. O diagrama de correlação mostra toda a gama de possibilidades, onde o campo ligante não é suficientemente forte para extinguir o acoplamento entre os estados gerados pelos elétrons de valência do metal.

Detalhes do método para conseguir isto estão além do escopo deste livro, e o leitor interessado deve consultar a literatura.³ O aspecto deste problema que nos importa é que termos para íons livres, mostrados do lado esquerdo em diagramas de correlação, têm características de simetria que lhes permitem ser reduzidos a suas representações irredutíveis constituintes. No nosso exemplo, estes serão representações irredutíveis no grupo de pontos O_h . Em um campo ligante octaédrico, os termos para íons livres serão divididos em estados correspondentes às representações irredutíveis, como mostrado na **Tabela 11.6**. Da mesma forma, as representações irredutíveis podem ser obtidas para as configurações de limite de campo forte (no nosso exemplo, t_{2g}^2 , $t_{2g}e_g$ e e_g^2). As representações irredutíveis para as duas situações limitantes devem corresponder. Cada representação irredutível para o íon livre deve corresponder, ou correlacionar-se, com uma representação para o limite de campo forte. Isso é mostrado no diagrama de correlação para d^2 na Figura 11.3.

Observe especialmente as seguintes características deste diagrama de correlação:

1. Os estados para íons livres (termos decorrentes do acoplamento LS) são mostrados mais à esquerda.
2. Os estados de campo extremamente forte são mostrados mais à direita.

^X Note que todos os diagramas de nível de energia no Capítulo 10 são baseados nesse limite de campo forte. Embora essa perspectiva seja útil para racionalizar a ligação em complexos de metais de transição, compreender os espectros desses complexos requer considerações adicionais que resultam de interações elétron-elétron.

TABELA 11.6 Divisão dos termos para íons livres na simetria octaédrica

Termo	Representações irredutíveis
<i>S</i>	A_{1g}
<i>P</i>	T_{1g}
<i>D</i>	$E_g + T_{2g}$
<i>F</i>	$A_{2g} + T_{1g} + T_{2g}$
<i>G</i>	$A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$
<i>H</i>	$E_g + 2T_{1g} + T_{2g}$
<i>I</i>	$A_{1g} + A_{2g} + E_g + T_{1g} + 2T_{2g}$

NOTA: embora representações baseadas em orbitais atômicos possam ter simetria *g* ou *u*, os termos apresentados aqui são para orbitais *d*, e por essa razão tem apenas simetria *g*. Ver F. A. Cotton, *Chemical Applications of Group Theory* (3rd ed., Wiley InterScience, New York, 1990, pp. 263–264) para uma discussão sobre essa nomenclatura.

3. Tanto o estado para íons livres quanto o de campo forte podem ser reduzidos a representações irredutíveis. Cada representação irredutível de íon livre é combinada com (correlaciona-se com) uma representação irredutível de campo forte, tendo a mesma simetria (mesma denominação). Conforme mencionado na Seção 11.3.1, as transições de estados excitados, tendo a mesma multiplicidade de *spin* que o estado fundamental são mais prováveis que transições aos estados de multiplicidade de *spin* diferentes. Para enfatizar isso, o estado fundamental e os estados da mesma multiplicidade de *spin* que o estado fundamental são mostrados como linhas contínuas e os estados com outras multiplicidades de *spin* são mostrados como linhas tracejadas.

No diagrama de correlação, os estados são mostrados em ordem de energia. Observa-se uma regra de não cruzamento: linhas que conectam estados de mesma denominação de simetria não se cruzam. Os diagramas de correlação estão disponíveis para outras configurações eletrônicas *d*.⁴

11.3.3 Diagramas de Tanabe-Sugano

Os diagramas de Tanabe-Sugano são diagramas de correlação modificados que são úteis na interpretação de espectros eletrônicos de compostos de coordenação.⁵ Nos diagramas de Tanabe-Sugano, o estado de menor energia é plotado ao longo do eixo horizontal. Consequentemente, a distância vertical acima desse eixo é uma medida da energia do estado excitado acima do estado fundamental. Por exemplo, para a configuração d^2 , o estado de menor energia é descrito pela linha no diagrama de correlação (Figura 11.3) que une o estado ${}^3T_{1g}$ decorrente do termo 3F para íons livres ao estado ${}^3T_{1g}$ decorrente do termo para campo forte, t_{2g}^2 . No diagrama de Tanabe-Sugano (Figura 11.4), traçada esta linha horizontal;^{XI} ela é rotulada ${}^3T_{1g}(F)$ e é mostrado que ela surge a partir do termo 3F no limite para íons livres (lado esquerdo do diagrama).^{XII}

O diagrama de Tanabe-Sugano também mostra estados excitados. No diagrama de d^2 , os estados excitados da mesma multiplicidade de *spin* que o estado fundamental são ${}^3T_{2g}$, ${}^3T_{1g}(P)$ e ${}^3A_{2g}$. O leitor deve perceber que estes são os mesmos estados excitados tripletos mostrados no diagrama de correlação de d^2 . Estados excitados de outras multiplicidades de *spin* também são mostrados. Contudo, como veremos, eles geralmente não são tão importantes para a interpretação espectral.

^{XI} Isso não implica que não haja dependência entre a energia absoluta do termo para o estado fundamental e a força do campo ligante, mas definir o eixo horizontal dessa forma é útil numa perspectiva espectroscópica, na qual são examinadas as diferenças de energia entre o estado fundamental e os estados excitados.

^{XII} O *F* entre parênteses distingue esse termo ${}^3T_{1g}$ do termo ${}^3T_{1g}$ de maior energia decorrente do termo 3P no limite de íons livres.

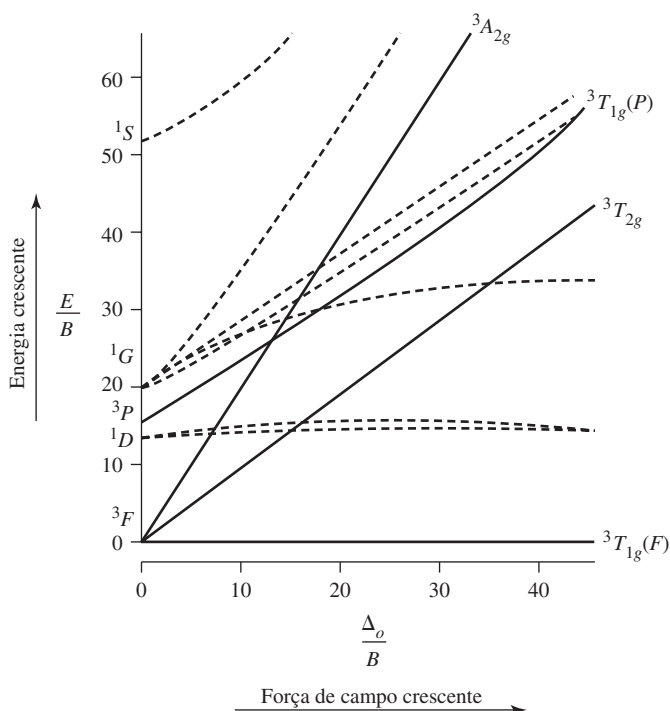
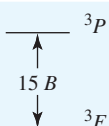


FIGURA 11.4 Diagrama de Tanabe-Sugano para d^2 no campo ligante octaédrico.

As quantidades plotadas em um diagrama de Tanabe-Sugano são as seguintes:

Eixo horizontal:	$\frac{\Delta_o}{B}$	onde Δ_o é o campo ligante octaédrico dividido, descrito no Capítulo 10.
	$B =$	Parâmetro de Racah, uma medida da repulsão entre os termos de mesma multiplicidade. Para d^2 , por exemplo, a diferença de energia entre 3F e 3P é $15B$.
Eixo vertical:	$\frac{E}{B}$	onde E é a energia (de estados excitados) acima do estado fundamental.

Parâmetros de Racah fornecem informações úteis sobre os compostos de coordenação. B para um íon livre é tipicamente maior do que B para o mesmo íon em um composto de coordenação. Essa comparação é muitas vezes relacionada a quanto mais volume os elétrons de valência podem acessar no complexo em relação ao íon livre. Os elétrons experimentarão menos repulsão (ou seus campos magnéticos irão interagir menos intensamente) se ocuparem mais volume. A esse respeito, a diminuição de B entre um íon livre e um composto de coordenação pode ser usada para avaliar o grau de covalência nas ligações metal-ligante. Como mencionado, uma das características mais úteis dos diagramas de Tanabe-Sugano é que o estado eletrônico fundamental sempre é plotado ao longo do eixo horizontal. Isso torna mais fácil determinar os valores de E/B acima do estado fundamental.^{XIII} Revisitaremos os parâmetros de Racah no Exemplo 11.8, onde é discutida uma metodologia que permite sua determinação em casos simples.

^{XIII} Para uma discussão sobre os parâmetros de Racah, consulte B. N. Figgis, "Ligand Field Theory," in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Pergamon Press, Elmsford, NY, 1987, Vol. 1, p. 232.

EXEMPLO 11.6

 $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}(d^2)$

A utilidade dos diagramas de Tanabe-Sugano para explicar os espectros eletrônicos é fornecida pelo complexo d^2 $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. O estado fundamental é ${}^3T_{1g}(F)$. Este é o único estado eletrônico que é bastante ocupado em condições normais. A absorção de luz deve ocorrer principalmente para estados excitados, tendo também uma multiplicidade de *spins* de 3. Existem três exemplos disso: ${}^3T_{2g}$, ${}^3T_{1g}(P)$ e ${}^3A_{2g}$. Portanto, três transições permitidas são esperadas, como mostrado na Figura 11.5. Consequentemente, esperamos três bandas de absorção para $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, uma correspondente a cada transição permitida. Isso na verdade é observado por $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$? Duas bandas são prontamente observadas em 17800 e 25700 cm^{-1} , como pode ser visto na Figura 11.6. Uma terceira banda, a aproximadamente 38000 cm^{-1} , aparentemente é obscurecida em solução aquosa por bandas de transferência de carga nas proximidades (bandas de transferência de carga de compostos de coordenação serão discutidas posteriormente neste capítulo).^{XIV} No estado sólido, no entanto, uma banda atribuída para a transição de ${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3A_{2g}$ é observada a 38000 cm^{-1} . Essas bandas correspondem às transições ν_1 , ν_2 e ν_3 , indicadas no diagrama de Tanabe-Sugano (Figura 11.5).

FIGURA 11.5 Transições permitidas pelo *spin* para configuração d^2 .

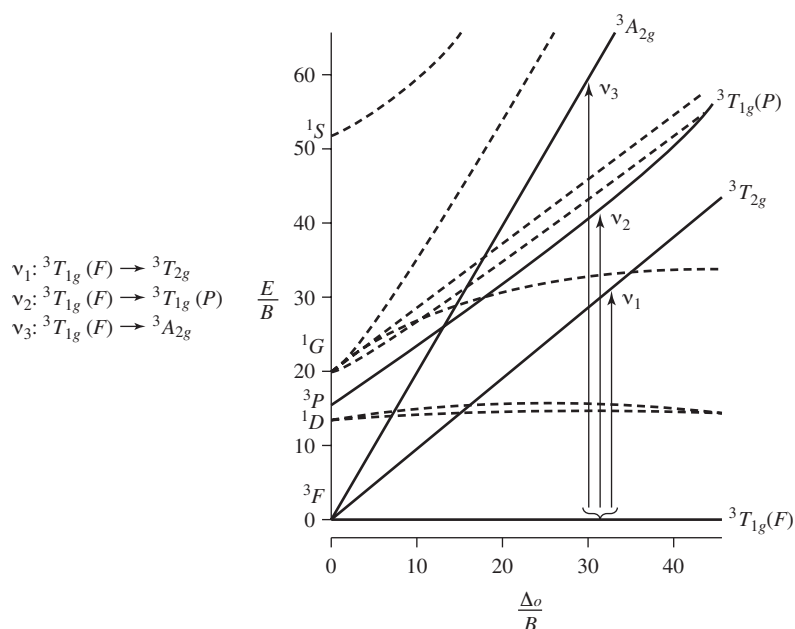
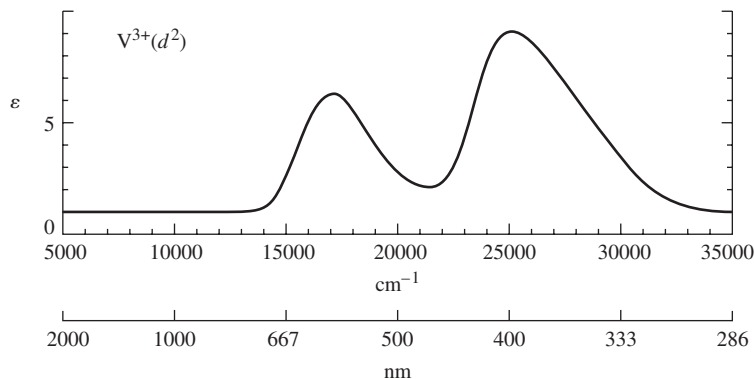


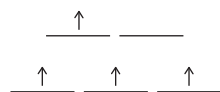
FIGURA 11.6 Espectro de absorção de $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. (*Introduction to Ligand Fields*, p. 221. Usado com consentimento de Brian Figgis.)



^{XIV} Essa terceira banda situa-se no ultravioleta e é mostrada fora de escala para a direita no espectro. Ver B. N. Figgis, *Introduction to Ligand Fields*, Wiley InterScience, New York, 1966, p. 219.

Outras configurações eletrônicas

Os diagramas de Tanabe-Sugano para d^2 a d^8 são mostrados na Figura 11.7. Os casos das configurações d^1 e d^9 serão discutidos na Seção 11.3.4 e ilustrados na Figura 11.11. Os diagramas para d^4 , d^5 , d^6 e d^7 têm descontinuidades aparentes, marcadas por linhas verticais, próximas do centro. Estas são configurações para as quais são possíveis tanto *spin* baixos quanto altos. Por exemplo, considere a configuração d^4 :



$$S = 4 \left(\frac{1}{2} \right) = 2;$$

$$\text{Multiplicidade de spin} = 2S + 1 = 2(2) + 1 = 5$$

O d^4 de *spin* alto (campo fraco) tem quatro elétrons despareados de *spins* paralelos. Essa configuração tem uma multiplicidade de *spins* de 5.



$$S = 2 \left(\frac{1}{2} \right) = 1;$$

$$\text{Multiplicidade de spin} = 2S + 1 = 2(1) + 1 = 3$$

O d^4 de *spin* baixo (campo forte), por outro lado, tem apenas dois elétrons desemparelhados e uma multiplicidade de *spin* de 3.

Na parte do campo fraco do diagrama de Tanabe-Sugano d^4 (à esquerda de $\Delta_o/B = 27$), o estado fundamental é 5E_g , com a multiplicidade de *spin* esperada de 5. No lado direito (campo forte) do diagrama, o estado fundamental é ${}^3T_{1g}$ (correlacionando com o termo 3H no limite para íons livres), com a multiplicidade de *spin* necessária de 3. A linha vertical é, portanto, uma linha divisória entre casos de campos fracos e fortes: complexos de *spin* alto (campo fraco) estão à esquerda desta linha, e complexos de *spin* baixo (campo forte) situam-se à direita. Na linha divisória, o estado fundamental muda de 5E_g para ${}^3T_{1g}$. A multiplicidade de *spin* muda de 5 para 3 para refletir a alteração no número de elétrons despareados.

A Figura 11.8 mostra os espectros de absorção de complexos de metais de transição da primeira fileira, de fórmula $[M(H_2O)_6]^{n+}$. Estes são todos os complexos de *spin* alto, representados no lado esquerdo dos diagramas de Tanabe-Sugano, porque a água é um ligante de campo relativamente fraco. É um exercício interessante comparar o número de bandas em tais espectros com o número de bandas esperadas nos respectivos diagramas de Tanabe-Sugano. Note que, em alguns casos, as bandas de absorção estão fora de escala, mais distantes para o ultravioleta do que a região espectral mostrada.

Na Figura 11.8, as absorptividades molares (coeficientes de extinção) são mostradas na escala vertical. As absorptividades para a maioria das bandas são semelhantes (1 a 20 L mol⁻¹ cm⁻¹) exceto para o espectro de $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$, que tem bandas muito mais fracas. As soluções de $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ são de uma cor rosa extremamente pálida, com uma coloração muito mais fraca do que as soluções dos outros íons mostrados. Por que a absorção por $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ é tão fraca? Para responder a essa pergunta, é útil examinar o diagrama de Tanabe-Sugano correspondente, neste caso, para uma configuração d^5 . Esperamos que $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ seja um complexo de *spin* alto, porque H_2O é um ligante de campo bastante fraco. O estado fundamental para d^5 de campo fraco é ${}^6A_{1g}$. Não há nenhum estado excitado da mesma multiplicidade de *spin* (6), e consequentemente não há nenhuma absorção permitida pelo *spin*. Que $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ tem um colorido é uma consequência de transições proibidas muito fracas de estados excitados de multiplicidade de *spin* diferentes de 6 (existem muitos desses estados excitados, portanto, o espectro é bastante complicado).

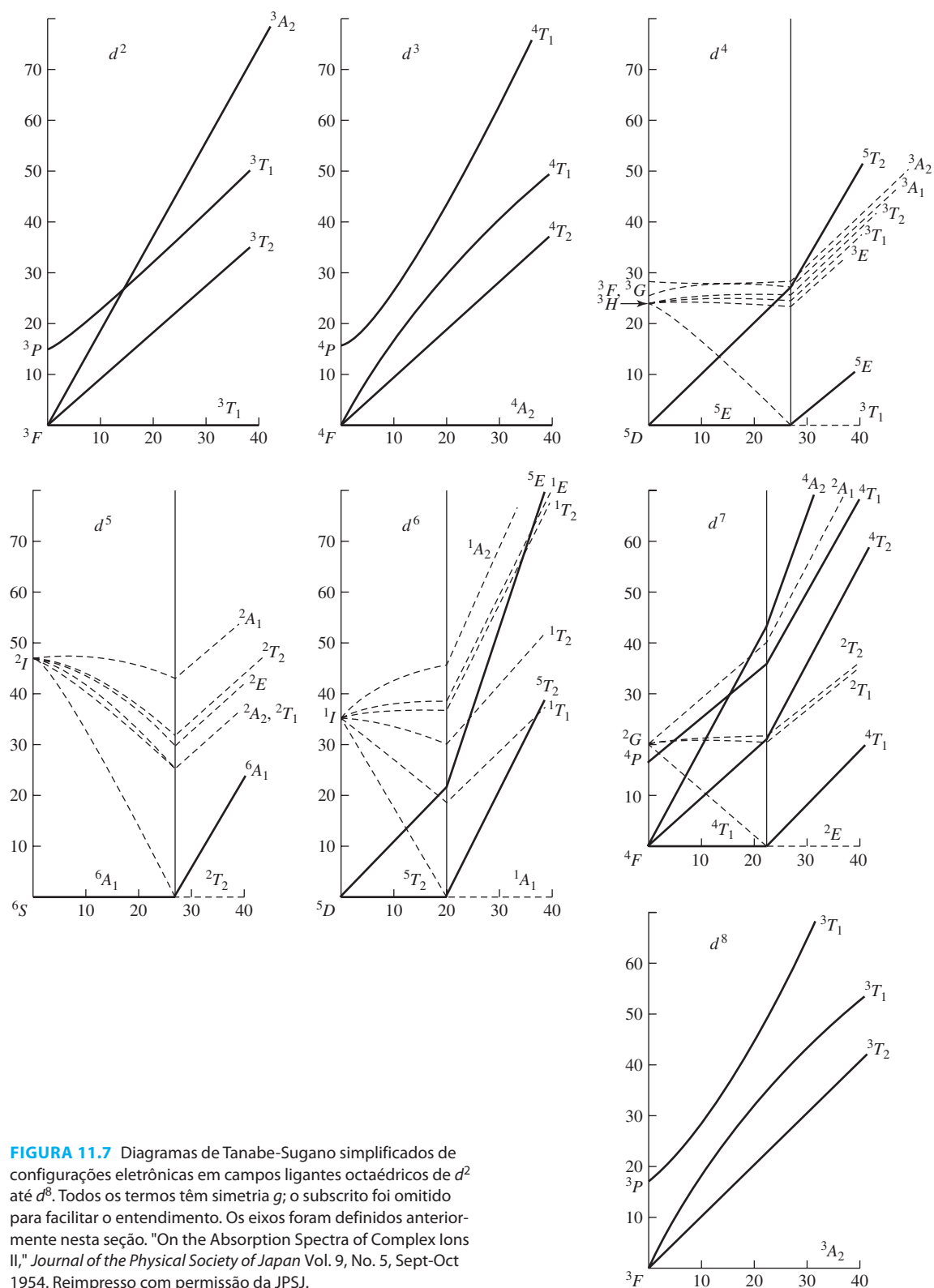


FIGURA 11.7 Diagramas de Tanabe-Sugano simplificados de configurações eletrônicas em campos ligantes octaédricos de d^2 até d^8 . Todos os termos têm simetria g ; o subscrito foi omitido para facilitar o entendimento. Os eixos foram definidos anteriormente nesta seção. "On the Absorption Spectra of Complex Ions II," *Journal of the Physical Society of Japan* Vol. 9, No. 5, Sept-Oct 1954. Reimpresso com permissão da JPSJ.

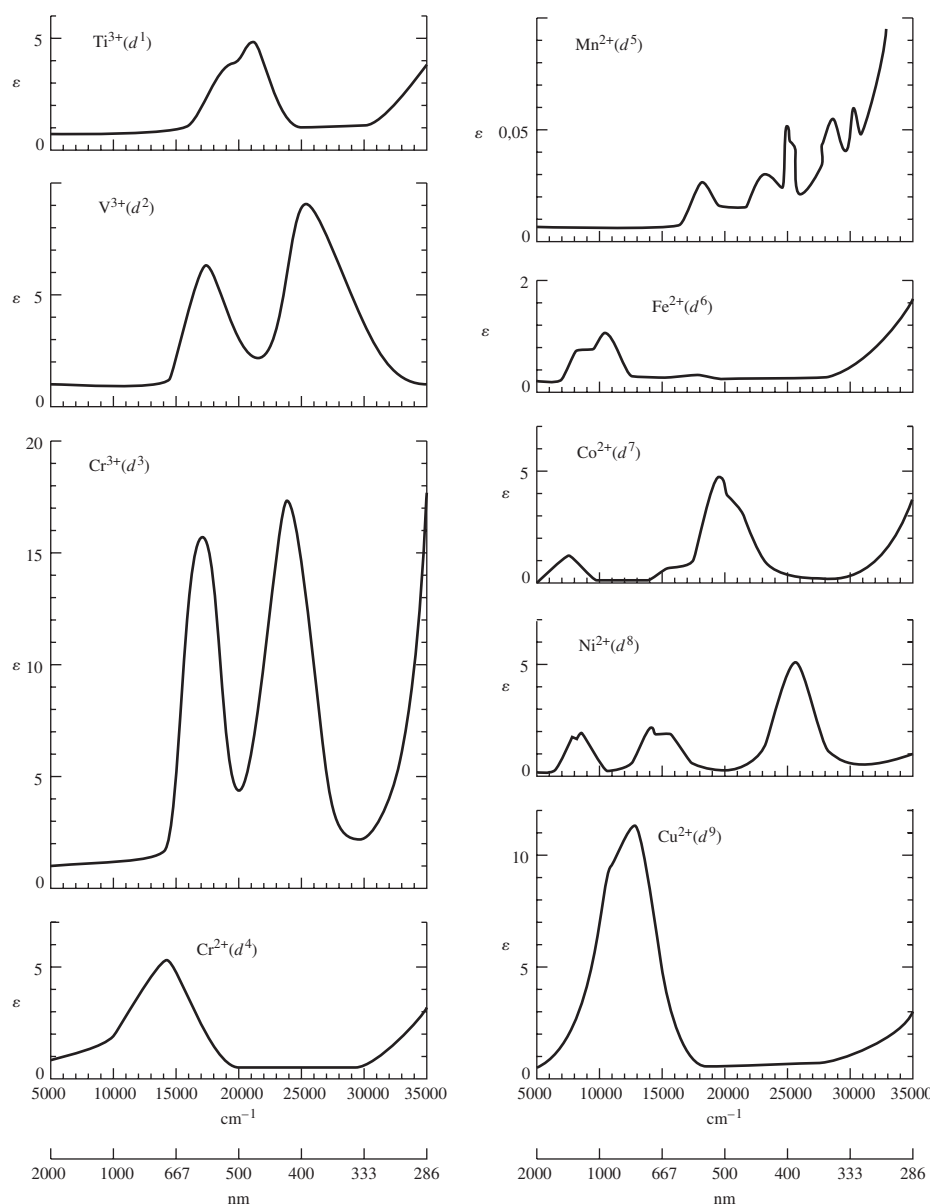
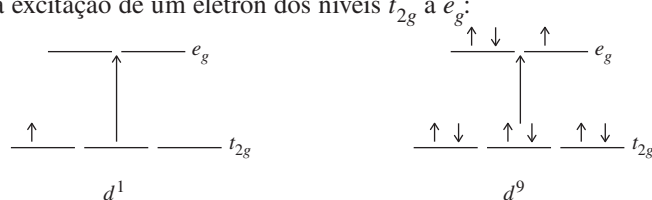


FIGURA 11.8 Espectros eletrônicos dos complexos de metais de transição da primeira fileira de fórmula $[M(H_2O)_6]^{n+}$ (*Introduction to Ligand Fields*, p. 221. Usado com permissão de Brian Figgis.)

11.3.4 Espectros e distorções de Jahn-Teller

Ainda não discutimos os espectros dos complexos d^1 e d^9 . Em virtude das simples configurações eletrônicas d para esses casos, podemos esperar que cada uma exiba uma banda de absorção correspondente à excitação de um elétron dos níveis t_{2g} a e_g :

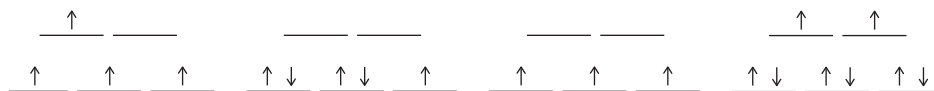


No entanto, essa visão deve ser muito simplista, porque a análise dos espectros de (d^1) $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ e (d^9) $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ (Figura 11.8) mostra esses compostos de coordenação e exibe duas bandas de absorção próximas sobrepostas ao invés de uma banda única.

Para explicar a aparente separação das bandas nesses exemplos, é necessário lembrar que algumas configurações podem fazer os complexos ficarem distorcidos (Seção 10.5). Jahn e Teller

mostraram que moléculas não lineares, tendo um estado eletrônico degenerado devem distorcer para diminuir a simetria da molécula e reduzir a degeneração. Este é o **teorema de Jahn-Teller**.⁶ Por exemplo, um metal d^9 em um complexo octaédrico tem a configuração eletrônica $t_{2g}^6 e_g^3$; de acordo com o teorema de Jahn-Teller, tal complexo deve sofrer distorção. Se a distorção assumir a forma de um alongamento ao longo de um eixo (geralmente escolhido como o eixo z), os orbitais t_{2g} e e_g serão afetados, conforme mostrado na **Figura 11.9**. Esse alongamento é a distorção mais comumente observada nesses casos. A distorção da simetria O_h para a simetria D_{4h} resulta na estabilização da molécula: o par de orbitais e_g é dividido em um nível inferior a_{1g} e um nível b_{1g} maior.

Quando uma geometria molecular potencial resultaria em orbitais degenerados que seriam ocupados assimetricamente, as distorções de Jahn-Teller são prováveis. Por exemplo, as primeiras duas configurações a seguir devem produzir distorções, mas a terceira e a quarta não:



Na prática, as configurações de elétron único para a simetria O_h que dão origem a distorções de Jahn-Teller mensuráveis são aquelas que ocuparam assimetricamente orbitais e_g , como a configuração d_4 de *spin* alto. O teorema de Jahn-Teller não prevê a natureza da distorção. O alongamento ao longo do eixo z é mais comumente observado. Embora o teorema de Jahn-Teller preveja que estruturas que resultariam em configurações tendo orbitais t_{2g} ocupados assimetricamente, como a configuração d_5 de *spin* baixo, também devam ser distorcidas, tais distorções são muitas vezes bastante pequenas para serem detectáveis.

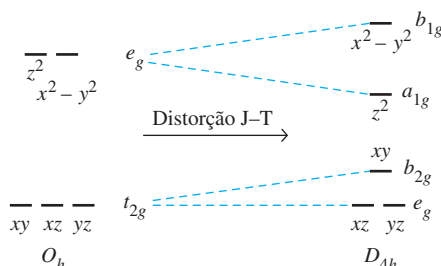


FIGURA 11.9 Efeito de Jahn-Teller de distorção dos orbitais d de um complexo octaédrico.

O efeito de Jahn-Teller sobre os espectros pode ser visto em $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, um complexo d^9 . A Figura 11.9 mostra a divisão adicional dos orbitais d que acompanha a redução da simetria de O_h para D_{4h} .

Rótulos de simetria para configurações

As *configurações* eletrônicas têm rótulos de simetria que coincidem com suas degenerações, como segue:

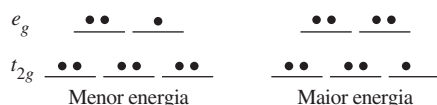
Exemplos		
T	Designa um estado ocupado assimetricamente, triplamente degenerado.	
E	Designa um estado ocupado assimetricamente, duplamente degenerado.	
A ou B	Designa um estado não degenerado. Cada conjunto de níveis em um estado de A ou B é simetricamente ocupado.	

EXERCÍCIO 11.6

Identifique as seguintes configurações como estados T , A ou E nos complexos octaédricos:



Quando um termo 2D para d^9 é dividido por um campo ligante octaédrico, duas configurações podem ocorrer:



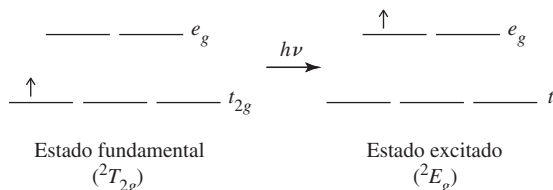
A configuração de menor energia é duplamente degenerada nos orbitais e_g (a ocupação dos orbitais e_g pode ser $\bullet\bullet \quad \bullet$ ou $\bullet \quad \bullet\bullet$) e tem a designação 2E_g ; a configuração de maior energia é triplamente degenerada nos níveis t_{2g} (três arranjos são possíveis nesses níveis: $\bullet\bullet \quad \bullet \quad \bullet\bullet$, $\bullet\bullet \quad \bullet\bullet \quad \bullet$, ou $\bullet \quad \bullet\bullet \quad \bullet\bullet$) e tem a designação ${}^2T_{2g}$. Assim, a configuração de menor energia é 2E_g , e a configuração de maior energia é ${}^2T_{2g}$, como mostrado na Figura 11.10. Essa situação é o oposto da ordem de energia dos orbitais (t_{2g} inferior a e_g), mostrados na Figura 11.9.

Da mesma forma, para a distorção para D_{4h} , a ordem dos rótulos dos orbitais na Figura 11.9 é o inverso da ordem dos rótulos das configurações de energia na Figura 11.10.

Em síntese, o termo para íons livres 2D é dividido em 2E_g e ${}^2T_{2g}$ por um campo de simetria O_h , e é dividido ainda mais pela distorção da simetria D_{4h} . Os rótulos dos estados resultantes do termo para íons livres (Figura 11.10) estão na ordem inversa que os rótulos nos orbitais. Por exemplo, o orbital atômico b_{1g} é de maior energia, enquanto o estado B_{1g} originado do termo para íons livres 2D é de menor energia.⁷

Para uma configuração d^9 , o estado fundamental em simetria octaédrica é um termo 2E_g , e o estado excitado é um termo ${}^2T_{2g}$. Na distorção da geometria D_{4h} , esses termos dividem-se, como mostrado na Figura 11.10. Em um complexo octaédrico d^9 , esperamos que haja excitação do estado 2E_g para o estado ${}^2T_{2g}$ e uma banda de absorção única. A distorção do complexo para a geometria D_{4h} divide o nível de ${}^2T_{2g}$ em dois níveis: E_g e B_{2g} . A excitação agora pode ocorrer a partir do estado fundamental (agora o estado B_{1g}) para os estados A_{1g} , E_g ou B_{2g} (a divisão é exagerada na Figura 11.10). A transição de $A_{1g} \rightarrow B_{1g}$ é de energia muito baixa para ser observada no espectro visível. Se a distorção for forte o suficiente, portanto, duas bandas de absorção podem ser observadas na região visível, para os níveis E_g e B_{2g} (ou encontra-se um pico ampliado ou estritamente dividido, como em $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$).

Para um complexo d^1 , uma banda de absorção única, correspondente à excitação de um elétron t_{2g} para um orbital e_g , seria de esperar:



No entanto, o espectro de $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, um exemplo de um complexo d^1 , mostra duas bandas aparentemente sobrepostas em vez de uma banda única. Como isso é possível?

Uma explicação comumente usada é que o estado excitado é Jahn-Teller distorcido,⁸ como na Figura 11.10. Como nos exemplos analisados anteriormente, a ocupação assimétrica dos orbitais e_g pode dividir estes orbitais em dois orbitais de energia ligeiramente diferente (de simetria A_{1g} e B_{1g}). A excitação agora pode ocorrer a partir do nível t_{2g} até qualquer um desses orbitais. Portanto, como é o caso da configuração d^9 , agora existem dois estados excitados de energia ligeiramente diferentes. A consequência pode ser uma ampliação de um espectro para o um pico de duas convexidades, como em $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ou, em alguns casos, em dois picos mais claramente definidos.⁹

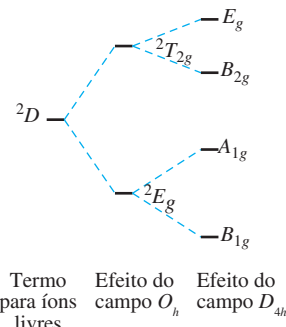


FIGURA 11.10 Divisão de termos para íons livres octaédricos na distorção de Jahn-Teller para configuração d^9 .

Uma limitação crucial dos diagramas de Tanabe-Sugano, como mostrado na Figura 11.7, é que eles assumem que haja simetria O_h em *estados excitados, bem como em estados fundamentais*. A consequência é que os diagramas são úteis em prever as propriedades gerais dos espectros, e muitos complexos têm bandas bem definidas que se encaixam bem na descrição de Tanabe-Sugano (ver exemplos d^2 , d^3 e d^4 na Figura 11.8). No entanto, as distorções de simetria octaédrica pura são comuns, e a consequência pode ser a divisão das bandas – ou, em casos de distorção intensa, situações em que os espectros são difíceis de interpretar. Exemplos adicionais de espectros, mostrando a divisão das bandas de absorção podem ser vistos na Figura 11.8.

EXERCÍCIO 11.7

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ tem um pico de absorção de duas convexidades perto de 1000 nm. Explique (a) a origem mais provável desta absorção usando um diagrama de Tanabe-Sugano e (b) a separação da banda de absorção.

11.3.5 Aplicações dos diagramas de Tanabe-Sugano

Determinação do Δ_o a partir dos espectros

Os espectros de absorção de compostos de coordenação podem ser usados para determinar a magnitude da divisão do campo ligante, que é o Δ_o para complexos octaédricos. A precisão com que Δ_o pode ser determinado é limitada pelas abordagens matemáticas utilizadas para analisar os dados espectrais. Os espectros de absorção, muitas vezes, têm sobreposição de bandas, e a determinação exata das posições destas bandas requer técnicas matemáticas especiais para reduzir as bandas a seus componentes. Tal análise vai além do escopo deste texto. Contudo, frequentemente podemos obter as primeiras aproximações dos valores de Δ_o (e às vezes os valores do parâmetro de Racah, B), simplesmente usando as posições dos valores máximos de absorção diretamente a partir dos espectros.

A facilidade com que Δ_o pode ser determinado depende da configuração do elétron d do metal. Em alguns casos, Δ_o pode ser deduzido diretamente pela inspeção de um espectro, mas em outros casos é necessária uma análise mais complexa. A discussão a seguir vai avançar desde os casos mais simples até os mais complicados.

d^1 , d^4 (spin alto), d^6 (spin alto), d^9

De uma perspectiva simples, cada um desses casos na Figura 11.11 corresponde à excitação de um elétron de um orbital t_{2g} para um orbital e_g , com a configuração final de elétrons (excitados), tendo a mesma multiplicidade de *spins* que a configuração inicial. Nossa discussão neste capítulo indica que, quando as interações elétron-elétron são consideradas, há um estado excitado único da mesma multiplicidade de *spins* que o estado fundamental para cada uma destas configu-

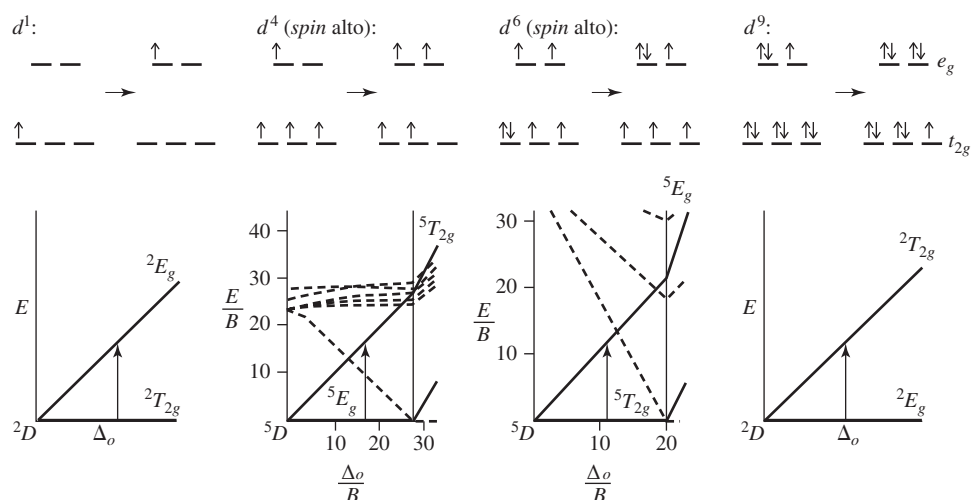


FIGURA 11.11 Determinação de Δ_o para configurações d^1 , d^4 (spin alto), d^6 (spin alto) e d^9 .

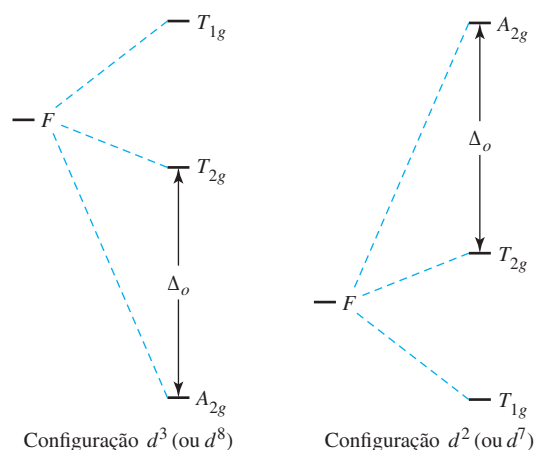


FIGURA 11.12 Divisão dos termos F na simetria octaédrica.

rações. Consequentemente, há uma única absorção permitida pelo *spin*, com a energia da luz absorvida sendo igual a Δ_o . Exemplos de tais complexos incluem $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ e $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Note, pela Figura 11.8, que cada um desses complexos apresenta essencialmente uma banda de absorção única. Em alguns casos, observa-se a separação das bandas devido à distorção de Jahn-Teller (Seção 11.3.4).

d^3, d^8

Essas configurações eletrônicas têm um termo F para o estado fundamental. Em um campo ligante octaédrico, um termo F divide-se em três termos: A_{2g} , T_{2g} e T_{1g} . Como mostrado na Figura 11.12, o A_{2g} é a menor energia para d^3 ou d^8 . Para essas configurações, a diferença de energia entre os dois termos de menor energia, A_{2g} e T_{2g} , é igual a Δ_o . Portanto, para aproximar o valor de Δ_o , podemos determinar a energia da banda associada com transição A_{2g} a T_{2g} , que é tipicamente a menor absorção de energia no espectro eletrônico. Exemplos incluem $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ e $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Nesses complexos, a banda de menor energia no espectro (Figura 11.8) é para a transição entre o estado fundamental $^4A_{2g}$ para o estado excitado $^4T_{2g}$. As energias dessas bandas, aproximadamente 17500 e 8500 cm^{-1} , respectivamente, são os valores de Δ_o .

d^2, d^7 (*spin alto*)

Como é o caso de d^3 e d^8 , os termos para os íons livres no estado fundamental para essas duas configurações são termos F . No entanto, a determinação de Δ_o não é tão simples para d^2 e d^7 . É necessário comparar os diagramas de Tanabe-Sugano de d^3 e d^2 para explicar esta complicação. Os casos d^8 e d^7 (*spin alto*) podem ser comparados de forma similar (observe a semelhança dos diagramas Tanabe-Sugano para d^3 e d^8 e dos diagramas [região de *spin alto*] para d^2 e d^7).

No caso de d^3 , o estado fundamental é um estado $^4A_{2g}$. Há três estados de quarteto excitados: $^4T_{2g}$, $^4T_{1g}$ (do termo 4F) e $^4T_{1g}$ (do termo 4P). Observe os dois estados de mesma simetria ($^4T_{1g}$). Os estados de mesma simetria podem se misturar, assim como os orbitais moleculares da mesma simetria podem se misturar. A consequência de tal mistura é que, à medida que o campo ligante é aumentado, as energias dos estados divergem; as linhas da curva do diagrama de Tanabe-Sugano se afastam umas das outras. Este efeito é observável no diagrama d^3 (Figura 11.7). Essa mistura não causa dificuldades na obtenção de Δ_o para um complexo d^3 , porque a menor energia de transição ($^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{2g}$) não é afetada por essa curvatura. O diagrama de Tanabe-Sugano mostra que a energia do estado $^4T_{2g}$ varia linearmente com a intensidade do campo ligante.

A situação no caso d^2 não é tão simples. Para d^2 , o termo 3F para íons livres também é dividido em $^3T_{1g} + ^3T_{2g} + ^3A_{2g}$. Estes são os mesmos estados obtidos para d^3 , mas na ordem inversa (Figura 11.12). Para d^2 , o estado fundamental é $^3T_{1g}$. É tentador simplesmente determinar a energia da banda $^3T_{1g}(F) \rightarrow ^3T_{2g}$ e atribuir esse como sendo o valor de Δ_o . Afinal de contas, o $^3T_{1g}(F)$ pode ser associado com a configuração t_{2g}^2 (ver diagrama de correlação, Figura 11.3) e $^3T_{2g}$ com a configuração $t_{2g} e_g$; a diferença entre esses estados deve fornecer Δ_o . No entanto, o estado $^3T_{1g}(F)$ pode se misturar com o estado $^3T_{1g}$ decorrente do termo para íons livres 3P ,

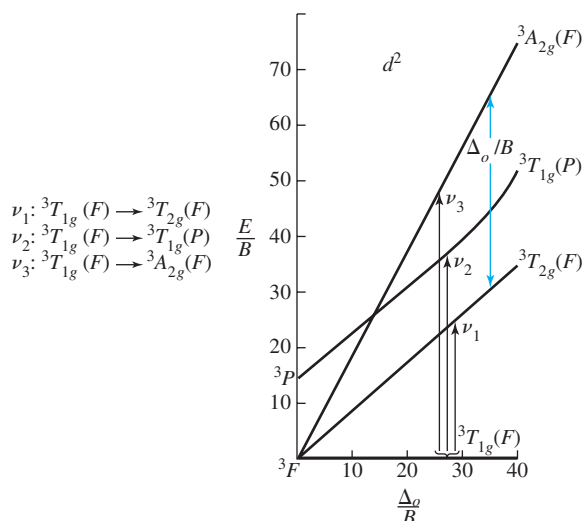


FIGURA 11.13 Transições permitidas pelo *spin* para configuração d^2 .

causando uma ligeira curvatura de ambos no diagrama de Tanabe-Sugano. Esta mistura pode causar algum erro ao usar o estado fundamental para obter Δ_o .

Uma abordagem alternativa é determinar a diferença de energia entre as configurações $t_{2g} e_g$ e e_g^2 , que devem também ser iguais a Δ_o (porque a energia necessária para excitar um único elétron de um orbital t_{2g} para um orbital e_g é igual a Δ_o). Infelizmente, a medida espectroscópica direta de uma transição entre estados eletrônicos *excitados* é virtualmente impossível. No entanto, podemos medir indiretamente a diferença entre ${}^3T_{2g}$ (para a configuração $t_{2g} e_g$) e ${}^3A_{2g}$ (para e_g^2 ; veja a Figura 11.3):

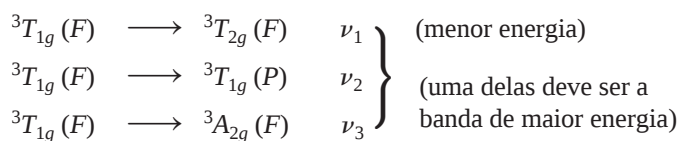
$$\begin{aligned} & \text{energia de transição } {}^3T_{1g} \rightarrow {}^3A_{2g} \\ & - \text{energia de transição } {}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{2g} \\ \hline \Delta_o = & \text{diferença de energia entre } {}^3A_{2g} \text{ e } {}^3T_{2g} \end{aligned} \quad (\text{ver Figura 11.13})$$

A dificuldade com esta abordagem é que os estados ${}^3A_{2g}$ e ${}^3T_{1g}(P)$ cruzam no diagrama de Tanabe-Sugano. Uma atribuição precisa dessas bandas pode ser desafiadora. De fato, embora o diagrama de d^2 indique que a banda de absorção de menor energia (para ${}^3T_{2g}$) é facilmente atribuída, existem duas possibilidades para a próxima banda: para ${}^3A_{2g}$ para ligantes de campo muito fraco ou para ${}^3T_{1g}(P)$ para ligantes de campo mais forte. Além disso, as bandas de segunda e terceira absorção podem sobrepor-se, tornando difícil determinar suas posições exatas (as posições aparentes da absorção máxima podem ser deslocadas, se as bandas se sobrepõemem). Nesses casos, pode ser necessária uma análise mais complicada – envolvendo um cálculo do parâmetro de Racah, B . Este procedimento é melhor ilustrado pelo exemplo a seguir.

EXEMPLO 11.7

$[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ tem bandas de absorção em 17800 e 25700 cm^{-1} . Usando o diagrama de Tanabe-Sugano para d^2 , estime os valores de Δ_o e B para este complexo.

Do diagrama de Tanabe-Sugano existem três possíveis transições permitidas pelo *spin* (Figura 11.13):



Muitas vezes é útil determinar a proporção de energias de bandas de absorção. Neste exemplo,

$$\frac{25700 \text{ cm}^{-1}}{17800 \text{ cm}^{-1}} = 1,44$$

a proporção da energia de transição de alta energia (ν_2 ou ν_3) para a transição de energia mais baixa (ν_1). Portanto, deve ser aproximadamente 1,44. Do diagrama de Tanabe-Sugano, podemos ver que a relação de ν_3 para ν_1 é aproximadamente 2, independentemente da força do campo ligante. A inclinação da linha associada com o estado ${}^3A_{2g}(F)$ é aproximadamente duas vezes a linha associada com o estado ${}^3T_{2g}(F)$. Podemos, portanto, eliminar ν_3 como a possível transição ocorrendo em 25700 cm^{-1} . Isso significa que a banda de 25700 cm^{-1} deve ser ν_2 , correspondente a ${}^3T_{1g}(F) \longrightarrow {}^3T_{1g}(P)$, e $1,44 = \frac{\nu_2}{\nu_1}$.

A proporção ν_2/ν_1 varia em função da força do campo ligante. Ao fazer o gráfico da proporção ν_2/ν_1 versus Δ_o/B depois de extrair estes valores do diagrama de Tanabe-Sugano (Figura 11.14), encontramos que $\nu_2/\nu_1 = 1,44$ em aproximadamente $\Delta_o/B = 31$.^{10,XV}

$$\text{Em } \frac{\Delta_o}{B} = 31,$$

$$\nu_2: \frac{E}{B} = 42 \text{ (aproximadamente); } B = \frac{E}{42} = \frac{25700 \text{ cm}^{-1}}{42} = 610 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_1: \frac{E}{B} = 29 \text{ (aproximadamente); } B = \frac{E}{29} = \frac{17800 \text{ cm}^{-1}}{29} = 610 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{Como } \frac{\Delta_o}{B} = 31,$$

$$\Delta_o = 31 \times B = 31 \times 610 \text{ cm}^{-1} = 19000 \text{ cm}^{-1}$$

Esse procedimento pode ser seguido por complexos d^2 e d^7 de geometria octaédrica para estimar valores para Δ_o (e B).

EXERCÍCIO 11.8 O uso do espectro Co(II) na Figura 11.8 e os diagramas de Tanabe-Sugano da Figura 11.7 para encontrar Δ_o e B . A banda larga próxima de 20000 cm^{-1} pode ser considerada para ter a transição ${}^4T_{1g} \longrightarrow {}^4A_{2g}$ no ombro pequeno perto de 16000 cm^{-1} e a transição (F) ${}^4T_{1g}(F) \longrightarrow {}^4T_{1g}(P)$ para o pico.^{XVI}

Outras configurações: d^5 (spin alto), d^4 a d^7 (spin baixo)

Complexos d^5 de spin alto não tem estados excitados da mesma multiplicidade de spins (6) como o estado fundamental. As bandas que são observadas, portanto, são a consequência das transi-

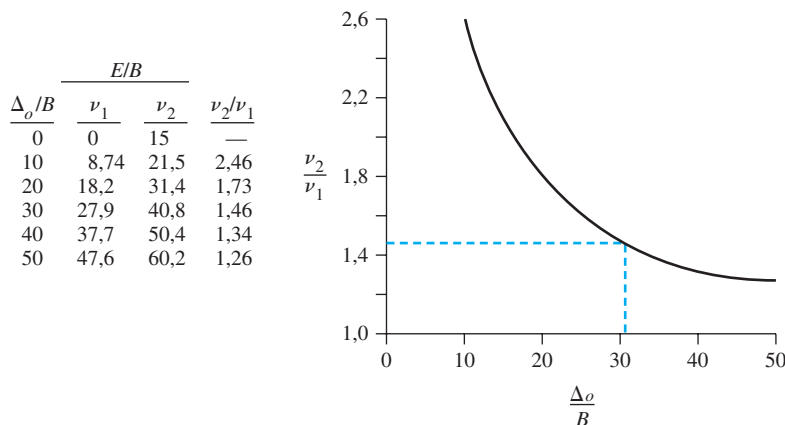


FIGURA 11.14 Valor da relação ν_2/ν_1 para configuração d^2 .

^{XV} Diferentes referências relatam posições ligeiramente distintas para as bandas de absorção de $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ e, portanto, ligeiramente diferentes valores de B e Δ_o .

^{XVI} A transição ${}^4T_{1g} \longrightarrow {}^4A_{2g}$ é geralmente fraca em complexos octaédricos de Co^{2+} , porque tal transição corresponde à excitação simultânea de dois elétrons e é menos provável do que as outras transições permitidas pelo spin, que são para excitações de elétrons únicos.

ções proibidas pelo *spin* e geralmente são muito fracas quanto, por exemplo, em $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. O leitor interessado deve consultar a literatura¹¹ para uma análise de tais espectros. No caso dos complexos octaédricos d^4 a d^7 de *spin* baixo, a análise pode ser difícil, porque existem muitos estados excitados da mesma multiplicidade de *spins* como o estado fundamental (veja o lado direito dos diagramas de Tanabe-Sugano para d^4 a d^7 , Figura 11.7). A literatura química fornece exemplos e análises dos espectros de tais compostos.¹²

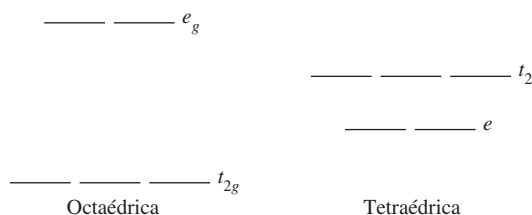
Uma abordagem alternativa para a interpretação dos espectros foi apresentada usando a carga nuclear efetiva do metal em vez do parâmetro Δ_o do campo ligante. Essa abordagem, que também leva em conta uma interação *spin*-órbita relativista, gera diagramas comparáveis aos diagramas de Tanabe-Sugano e propõe-se a ser particularmente útil para considerar os estados de *spin* intermediário para as configurações d^4 – d^6 .¹³

11.3.6 Complexos tetraédricos

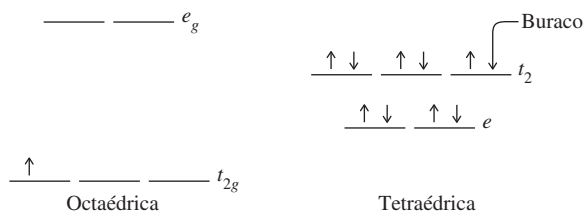
Os complexos tetraédricos geralmente possuem absorções mais intensas do que os complexos octaédricos. Esta é uma consequência da primeira regra de seleção (Laporte) (Seção 11.3.1): transições entre orbitais d em um complexo tendo um centro de simetria são proibidas. Consequentemente, as bandas de absorção para complexos octaédricos são fracas (pequenas absorvidades molares); essa absorção em parte é o resultado de movimentos vibracionais que distorcem espontaneamente os complexos ligeiramente de simetria O_h pura.

Em complexos tetraédricos, a situação é diferente. A falta de um centro de simetria significa que não se aplica a regra de seleção de Laporte. A consequência é que os complexos tetraédricos frequentemente têm bandas de absorção muito mais intensas do que os complexos octaédricos.^{XVII}

Como já vimos, os orbitais d para complexos tetraédricos são divididos da forma oposta que para complexos octaédricos:



Uma comparação útil pode ser estabelecida entre elas utilizando o **formalismo de buraco**. Isso é ilustrado melhor pelo exemplo a seguir. Considere uma configuração d^1 em um complexo octaédrico. O elétron ocupa um orbital em um conjunto triplamente degenerado (t_{2g}). Agora, considere uma configuração d^9 em um complexo tetraédrico. Esta configuração tem um “buraco” em um conjunto de orbitais triplamente degenerado (t_2). Pode-se demonstrar que, em termos de simetria, a configuração $d^1 O_h$ é análoga à configuração $d^9 T_d$. O “buraco” em d^9 resulta na mesma simetria que a do único elétron em d^1 .



Em termos práticos, isso significa que, para a geometria tetraédrica, podemos usar o diagrama de correlação para a configuração d^{10-n} na geometria octaédrica para descrever a con-

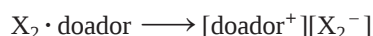
^{XVII} Dois tipos de orbitais híbridos são possíveis para um átomo central de simetria T_d : sd^3 e sp^3 (ver Capítulo 5). Esses tipos de híbridos podem ser vistos misturados, para produzir orbitais híbridos que contêm algum caráter p (observe que os orbitais p não são simétricos à inversão), assim como caráter d . A mistura de um caráter p pode ser vista como maior permissão de transições entre esses orbitais. Para uma discussão mais aprofundada desse fenômeno, consulte F. A. Cotton, *Chemical Applications of Group Theory*, 3rd ed., Wiley InterScience, New York, 1990, pp. 295–296 dessa referência também fornecem uma discussão mais detalhada sobre outras regras de seleção.

figuração d^n na geometria tetraédrica. Assim, para um caso tetraédrico de d^2 , podemos usar o diagrama de correlação octaédrica d^8 ; para o caso tetraédrico d^3 , podemos usar o diagrama octaédrico d^7 e assim por diante. Podemos então identificar as bandas permitidas pelo *spin* como na geometria octaédrica, com as transições permitidas ocorrendo entre o estado fundamental e os estados excitados da mesma multiplicidade de *spins*.

Outras geometrias também podem ser consideradas de acordo com os mesmos princípios que para os complexos octaédricos e tetraédricos. Sugerimos que o leitor interessado consulte a literatura para obter uma discussão sobre as diferentes geometrias.¹⁴

11.3.7 Espectros de transferência de carga

As absorções de transferência de carga em soluções de halogênios foram descritas no Capítulo 6. Nesses casos, uma forte interação entre um solvente doador e uma molécula de halogênio, X_2 , leva à formação de um complexo em que um estado excitado (principalmente de caráter X_2) pode aceitar elétrons de um HOMO (principalmente de caráter solvente) pela absorção de luz de energia adequada:



A banda de absorção, conhecida como uma **banda de transferência de carga**, pode ser muito intensa; é responsável pelas cores vivas de alguns dos halogênios em solventes doadores.

Os compostos de coordenação, muitas vezes, apresentam absorções de transferência de carga fortes nos segmentos ultravioletas e/ou visíveis do espectro. Essas absorções podem ser muito mais intensas do que as transições $d-d$ (que, para complexos octaédricos, comumente têm valores iguais a $20 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ou menores); as absorvidades molares de $50000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ou mais são comuns para bandas de transferência de carga. Tais bandas de absorção envolvem a transferência de elétrons de orbitais moleculares que são principalmente de caráter ligante em orbitais que estão principalmente de caráter metálico, ou vice-versa. Por exemplo, considere um complexo d^6 octaédrico com ligantes doador- σ . Os pares de elétrons ligantes são estabilizados, conforme mostrado na **Figura 11.15** por meio do modelo de sobreposição angular introduzido no Capítulo 10.

Os elétrons podem estar excitados, não só a partir do nível t_{2g} até e_g , mas também dos orbitais s , originários de ligantes até e_g . As últimas excitações resultam em uma transição de transferência de carga, designada **transferência de carga do ligante para metal (TCLM)** (também chamada de transferência de carga para metal, TCPM). Esse tipo de transição resulta em redução formal do metal. Uma excitação TCLM envolvendo um complexo cobalto(III), por exemplo, apresentaria um estado excitado, com cobalto(II).

Exemplos de absorções de transferência de carga são inúmeros. Ambos os complexos octaédricos IrBr_6^{2-} (d^5) e IrBr_6^{3-} (d^6) mostram bandas de transferência de carga. Para IrBr_6^{2-} , aparecem duas bandas, perto de 600 nm e perto de 270 nm. A primeira é atribuída a transições para os níveis t_{2g} e a última para e_g . Em IrBr_6^{3-} , os níveis t_{2g} estão preenchidos, e a absorção TCLM só é possível, portanto, para e_g . Consequentemente, não são observadas absorções de baixa energia na faixa de 600 nm, mas há forte absorção perto de 250 nm, correspondente à transferência de carga para e_g . Um exemplo comum de geometria tetraédrica é o íon permanganato, MnO_4^- , que é intensamente roxo por causa de uma forte absorção envolvendo transferência de carga de orbitais derivados principalmente dos orbitais p preenchidos do oxigênio para orbitais vazios, derivados principalmente do manganês(VII).

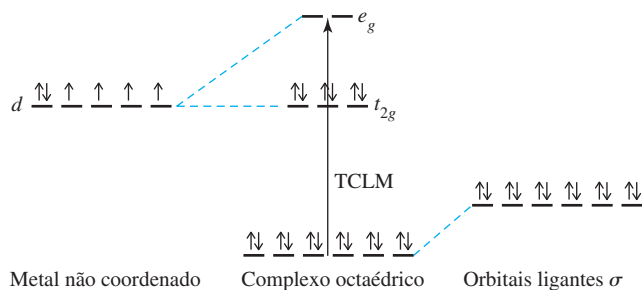


FIGURA 11.15 Transferência de carga ligante para metal.

Da mesma forma, é possível haver **transferência de carga metal-para-ligante (TCML)** (também chamada transferência de carga para ligante, TCPL) em compostos de coordenação com ligantes aceptores- π . Nestes casos, orbitais π^* vazios nos ligantes tornam-se os orbitais aceptores à absorção de luz. A **Figura 11.16** ilustra este fenômeno para um complexo d^5 , novamente a partir da perspectiva de sobreposição angular muito simplificada.

TCML resulta na oxidação do metal; uma excitação por TCML de um complexo ferro(III) produziria um ferro(IV) em estado excitado. TCML ocorre mais comumente com ligantes tendo orbitais π^* vacantes, como CO, CN^- , SCN^- , bipyridina e ditiocarbamato (S_2CNR_2^-).

Em complexos tais como $\text{Cr}(\text{CO})_6$, que têm orbitais doadores- σ e aceptores- π , ambos os tipos de transferência de carga são possíveis. Não é fácil determinar o tipo de transferência de carga em um certo composto de coordenação. Muitos ligantes produzem complexos altamente coloridos que têm uma série de bandas de absorção sobrepostas no segmento ultravioleta do espectro, bem como no visível. Em tais casos, as transições $d-d$ podem ser completamente suprimidas e essencialmente impossíveis de se observar.

Por fim, o ligante em si pode ter um cromóforo, e uma **banda intraligante** pode ser observada. Comparar os espectros de um complexo aos do ligante livre pode ajudar a identificar bandas intraligantes. No entanto, a coordenação de um ligante a um metal pode alterar significativamente as energias dos orbitais ligantes, e tais comparações podem ser difíceis, especialmente se bandas de transferência de carga se sobrepuserem às bandas intraligantes. Além disso, nem todos os ligantes existem independentemente. Alguns devem sua existência à capacidade dos átomos metálicos para estabilizá-los. Exemplos desses ligantes serão discutidos em capítulos posteriores.

EXEMPLO 11.8

Todos os íons isoeletrônicos VO_4^{3-} , CrO_4^{2-} e MnO_4^- têm intensas transições de transferência de carga. Os comprimentos de onda dessas transições aumentam nesta série, com MnO_4^- tendo sua absorção de transferência de carga no comprimento de onda mais longo. Sugira um motivo para essa tendência.

11.3.8 Aplicações da transferência de carga e de energia

A busca pela fotossíntese artificial por meio da captura da radiação solar em células solares¹⁵ tem estimulado o exame aprofundado de complexos metálicos que são fotoestáveis, com absorção ampla na região visível e que possuem estados excitados com vida útil significativamente longa para permitir que ocorram processos de transferência de elétrons e energia promovidos pela luz. Não é surpreendente que os complexos metálicos com bandas TCML tenham recebido atenção significativa para essas aplicações, com base em suas absorvidades molares por TCML normalmente altas. Compostos de coordenação contendo os íons metálicos d^6 Ru^{2+} , Os^{2+} , Re^{1+} e Ir^{3+} com ligantes orgânicos N -heterocíclicos de campo forte (por exemplo, piridina, 2,2'-bipyridina, 1,10-fenantrolina) são disseminados nesta área. Esses complexos “coletores de luz” oferecem transições ajustáveis, e as propriedades redox destes íons facilitam as etapas de transferência de elétrons. Esses compostos de baixo *spin*, tais como $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ e $[\text{Os}(\text{phen})_3]^{2+}$, produzem estados excitados de TCML em que o metal é oxidado formalmente (por meio da excitação de t_{2g} a base de metal em orbitais com caráter ligante π^* amplo), transições $d-d$ que dão origem aos estados excitados a base de metal, e bandas intraligantes envolvendo excitação $\pi \rightarrow \pi^*$ dentro dos ligantes aromáticos. Variar o íon metálico e o campo ligante (por exemplo, ao mudar

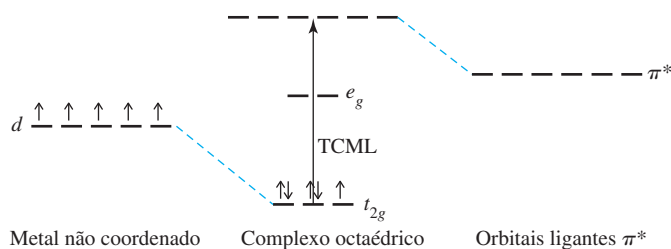


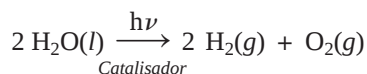
FIGURA 11.16 Transferência de carga metal-para-ligante.

os substituintes ligantes ou variando a extensão da deslocalização π) modula essas transições eletrônicas, resultando em estados excitados com energias específicas.

Esses complexos de *spin* baixo apresentam estados fundamentais singlete e é permitida somente excitação para estados singlete excitados (regra de seleção de *spin*, Seção 11.3.1). A excitação para esses estados singletos geralmente requer fótons de energia mais alta do que seria necessário para preencher os estados excitados tripleto TCML impedidos pelo *spin*. A esse respeito, é fascinante que esses complexos tendam a *emitir* a partir de seus estados tripleto de menor energia. Um fenômeno denominado **cruzamento intersistema**, reforçado pelo acoplamento *spin*-órbita forte devido aos íons de metais pesados, permite a desativação do estado excitado singlete para um estado excitado tripleto mais baixo. Este acoplamento *spin*-órbita também faz com que a mistura de estados excitados relaxe as regras de seleção, tornando possível a emissão entre o estado excitado tripleto TCML e o estado fundamental singlete.¹⁶ Uma vantagem do processo intersistema é que os estados excitados têm vidas suficientemente longas para permitir as aplicações dos complexos excitados. É notável que esses estados excitados frequentemente se envolvam na química que é diferente da química do estado fundamental.

De fato, além do relaxamento do complexo metálico para o estado fundamental eletrônico por emissão de fóton, esses estados excitados podem ser “extintos” por substratos, efetivando a transferência de energia ou a transferência de elétrons. Estas vias de extinção são importantes, porque podem “sensibilizar” outras substâncias para reagir que não poderiam ser efetivamente ativadas diretamente pela luz. No caso da transferência de energia simples, o complexo metálico excitado relaxa ao seu estado fundamental eletrônico, e um substrato torna-se eletronicamente excitado. Nos processos de transferência de elétrons, o complexo metálico pode ser oxidado ou reduzido, resultando em redução ou oxidação, respectivamente, do substrato. O substrato ativado resultante pode então ser empregado para direcionar reações úteis, tais como aquelas necessárias para os sensores de glicose e de outras espécies biologicamente relevantes,¹⁷ e para a produção de gás hidrogênio e oxigênio a partir da água.¹⁸

A divisão fotolítica da água em gás hidrogênio e oxigênio é uma fonte potencial de combustível ambientalmente benigno e custo eficaz.



A redução dos íons hidrogênio para gás hidrogênio, um passo fundamental neste processo redox, pode ser promovida por meio de uma abordagem de sensibilização que começa com um evento de TCML.

A **Figura 11.17** ilustra um processo representativo para a conversão catalítica dos íons hidrogênio para gás hidrogênio. Começa (**A**, Figura 11.17) com a excitação do fotossensibilizador $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ para produzir $^*[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, que é esgotado pelo elétron dicatiônico mediador metil viologênio na etapa **C** para produzir um radical monocatiônico. O elétron de $^*[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ entra no sistema π metil viologênio. O $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ d^5 é convertido em $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ d^6 por meio de um agente redutor na etapa **B** (trietilamina e EDTA são usados como redutores). A aromaticidade no sistema π metil viologênio monocatiônico é restaurada pela transferência de elétrons da platina

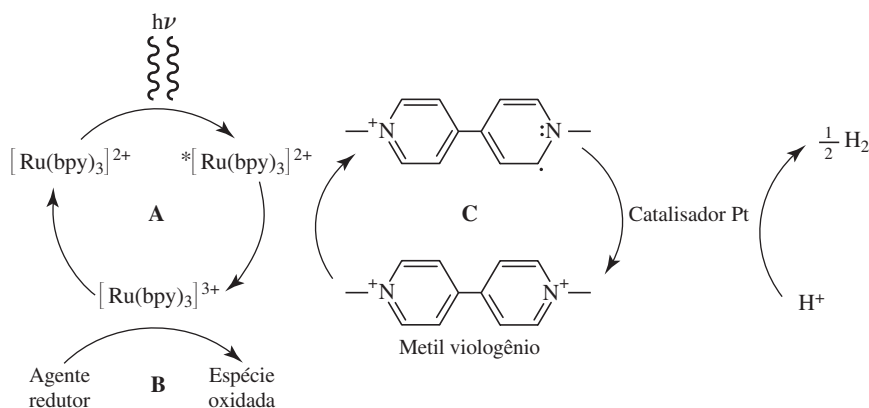
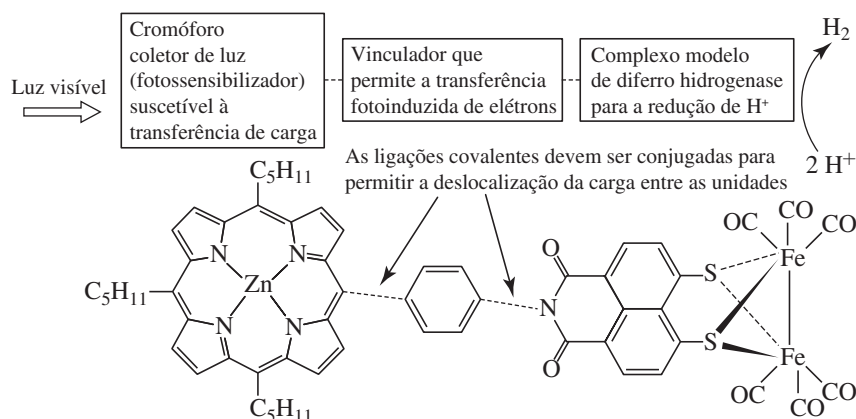


FIGURA 11.17 Formação de H_2 fotoinduzida de prótons por meio de uma abordagem de sensibilizador.

coloidal, e a redução de H^+ para H_2 ocorre na superfície da platina. Esses ciclos, iniciados por TCML em $[Ru(bpy)_3]^{2+}$, orientam a conversão dos íons hidrogênio para gás hidrogênio. Embora essa estratégia funcione em solução, a incorporação dos reagentes em géis e a organização das principais espécies em proximidade, unido-as a cadeias de polímeros são abordagens orientadas para aumentar a eficiência da geração de hidrogênio.¹⁹ Os miméticos à base de ferro hidrogenase com fotossensibilizadores ligados à base de zinco (ver Figura 11.18 por exemplo) também facilitam a redução do íon hidrogênio, mas com baixa atividade catalítica. É claro que os compostos de coordenação com absorções TCML desempenharão um papel importante nos esforços para valer-se da energia solar para aplicações práticas.

FIGURA 11.18 Esquema dos componentes gerais de um complexo projetado para conduzir um processo redox e fragmentos que foram montados (incluindo um mimetizador de ferro hidrogenase e um fotossensibilizador zinco) para pesquisar a redução catalítica de íons hidrogênio.²⁰ (Reproduzido sob permissão de J. Mahler, I. Perrson, *Inorg. Chem.*, 51, 425. Copyright © 2012 American Chemical Society.)



Referências

1. B. N. Figgis e M. A. Hitchman, *Ligand Field Theory and its Applications*, Wiley-VCH, New York, 2000, pp. 181–183.
2. B. N. Figgis, “Ligand Field Theory,” in G. Wilkinson, R. D. Gillard, and J. A. McCleverty, eds., *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 1, Pergamon Press, Elmsford, NY, 1987, pp. 243–246.
3. F. A. Cotton, *Chemical Applications of Group Theory*, 3rd ed., Wiley InterScience, New York, 1990, Chapter 9, pp. 253–303.
4. B. N. Figgis e M. A. Hitchman, *Ligand Field Theory and Its Applications*, Wiley-VCH, New York, 2000, pp. 128–134.
5. Y. Tanabe, S. Sugano, *J. Phys. Soc. Japan*, **1954**, 9, 766.
6. B. Bersucker, *Coord. Chem. Rev.*, 1975, 14, 357.
7. B. N. Figgis, “Ligand Field Theory,” in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Pergamon Press, Elmsford, NY, 1987, Vol. 1, pp. 252–253.
8. C. J. Ballhausen, *Introduction to Ligand Field Theory*, McGraw-Hill, New York, 1962, p. 227, e demais referências.
9. F. A. Cotton e G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 4th ed., Wiley InterScience, New York, 1980, pp. 680–681.
10. N. N. Greenwood e A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Elmsford, NY, 1984, p. 1161; B. N. Figgis and M. A. Hitchman, *Ligand Field Theory and Its Applications*, Wiley-VCH, New York, 2000, pp. 189–193.
11. B. N. Figgis e M. A. Hitchman, *Ligand Field Theory and Its Applications*, Wiley-VCH, New York, 2000, pp. 208–209.
12. Figgis e Hitchman, *Ligand Field Theory and Its Applications*, pp. 204–207; B. N. Figgis, in G. Wilkinson, R. D. Gillard, and J. A. McCleverty, eds., *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 1, Pergamon, Elmsford, NY, 1987, pp. 243–246.
13. K. V. Lamonova, E. S. Zhitlukhina, R. Y. Babkin, S. M. Orel, S. G. Ovchinnikov, Y. G. Pashkevich, *J. Phys. Chem. A*, **2011**, 115, 13596.
14. Figgis e Hitchman, *Ligand Field Theory and Its Applications*, pp. 211–214; Cotton, *Chemical Applications of Group Theory*, 3rd ed., pp. 295–303.
15. (a) F. Wang, W.-G. Wang, H.-Y. Wang, G. Si, C.-H. Tung, L.-Z. Wu, *ACS Catal.*, **2012**, 2, 407. (b) J. H. Alstrum-Acevedo, M. K. Brennaman, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 6802. (c) T. J. Meyer, *Acc. Chem. Res.*, **1989**, 22, 163.
16. (a) A. Juris, V. Balzani, F. Barigelli, S. Campagna, *Coord. Chem. Rev.*, **1988**, 84, 85. (b) B. Happ, A. Winter, M. D. Hager, U. S. Schubert, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41, 2222.
17. (a) A. Heller, B. Feldman, *Chem. Rev.*, **2008**, 108, 2482. (b) L. Prodi, F. Bolletta, M. Montalti, N. Zaccheroni, *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, 205, 59.
18. K. Kalyanasundaram, *Coord. Chem. Rev.*, **1982**, 46, 159.
19. (a) K. Okeyoshi, R. Yoshida, *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 1527. (b) K. Okeyoshi, R. Yoshida, *Soft Matter*, **2009**, 5, 4118.
20. A. P. S. Samuel, D. T. Co, C. L. Stern, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 8813.

Referências gerais

B. N. Figgis e M. A. Hitchman, *Ligand Field Theory e Its Applications*, Wiley-VCH, New York, 2000; e B. N. Figgis, “Ligand Field Theory,” in G. Wilkinson, R. D. Gillard e J. A. McCleverty, eds.,

Comprehensive Coordination Chemistry, Vol. 1, Pergamon Press, Elmsford, NY, 1987, pp. 213–280, fornecem extenso embasamento sobre a teoria dos espectros eletrônicos, com inúmeros exemplos.

Também útil é C. J. Ballhausen, *Introduction to Ligand Field Theory*, McGraw-Hill, New York, 1962. Aspectos importantes da simetria aplicada a este tópico podem ser encontrados em F. A. Cotton, *Chemical Applications of Group Theory*, 3rd ed., Wiley InterScience,

New York, 1990. Uma excelente revisão de fotossensibilizadores pode ser encontrada em T. Nyokong, V. Ahsen, eds., *Photosensitizers in Medicine, Environment, and Security*, Springer, 2012.

Problemas

11.1 Para cada uma das configurações a seguir, construa uma tabela de microestados e reduza a tabela a seus termos espectrais para os íons livres constituintes. Identifique o termo de menor energia para cada um.

- p^3
- $p^1 d^1$ (como em uma configuração $4p^1 3d^1$)

11.2 Para cada um dos termos de menor energia (estado fundamental) no Problema 11.1, determine os valores possíveis de J . Qual valor de J descreve o estado com menor energia?

11.3 Um estado excitado de cálcio tem a configuração $[\text{Ar}]4s^1 3d^1$. Para uma configuração de $s^1 d^1$, faça o seguinte:

- Prepare uma tabela de microestados, mostrando cada microestado.
- Reduza a tabela a seus termos espectrais para íons livres.
- Determine o termo de menor energia.

11.4 A configuração do elétron mais externo do elemento cério é $d^1 f^1$. Para essa configuração, faça o seguinte:

- Construa uma tabela de microestados.
- Reduza esta tabela a seus termos constituintes para íons livres (com rótulos).
- Identifique o termo de menor energia (incluindo o valor de J).

11.5 O átomo de nitrogênio é um exemplo de uma configuração p^3 de valência. Existem cinco níveis de energia associados com esta configuração, com as energias mostradas aqui.

Energias (cm^{-1})

28839,31

28838,92

19233,18

19224,46

0

- Explique estes cinco níveis de energia.
- Usando as informações fornecidas na Seção 2.2.3, calcule Π_e e Π_o .

11.6 Não existe configuração $s^1 f^1$! Isso pode ocorrer, por exemplo, em um estado excitado de um íon Pr^{3+} . Para uma configuração $s^1 f^1$, faça o seguinte:

- Construa uma tabela de microestados, mostrando claramente os números quânticos relevantes de cada elétron em cada microestado.
- Reduza esta tabela a seus termos constituintes para íons livres (com rótulos).
- Identifique o termo de menor energia (incluindo o valor de J).

11.7 Para cada um dos seguintes termos para íons livres, determine os valores de L , M_L , S e M_S .

- 2D (d^3)
- 3G (d^4)
- 4F (d^7)

11.8 Para cada um dos termos para íons livres do Problema 11.7, determine os possíveis valores de J e defina qual tem menor energia.

11.9 A absorção de banda mais intensa no espectro visível de $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ situa-se a 24900 cm^{-1} e tem uma absor-

vidade molar de $0,038 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Que concentração de $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ seria necessária para uma absorbância de 0,10 em uma célula de comprimento do caminho de $1,00 \text{ cm}$?

11.10 a. Determine o comprimento de onda e a frequência de uma luz de 24900 cm^{-1} .

b. Determine a energia e a frequência de uma luz de 366 nm .

11.11 Determine os termos fundamentais para as seguintes configurações:

- d^8 (simetria O_h)
- d^5 com *spin* alto e *spin* baixo (simetria O_h)
- d^4 (simetria T_d)
- d^9 (simetria D_{4h} , quadrado-planar)

11.12 Identifique o metal de transição da primeira fileira que satisfaça os requisitos dados:

- $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ tendo dois elétrons desemparelhados (listar todas as possibilidades).
- $[\text{M}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ que pode ter a separação da absorção de banda permitida pelo *spin* em consequência da distorção do estado excitado (dê um exemplo).
- $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ que se espera que tenha a cor mais pálida em solução aquosa.

11.13 O espectro de $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (Figura 11.8) mostra três bandas de absorção principal, com duas das bandas apresentando sinais de divisão adicional. Consultando o diagrama de Tanabe-Sugano, estime o valor de Δ_o . Dê uma explicação provável para a divisão adicional do espectro.

11.14 A partir os seguintes dados espectrais e usando os diagramas de Tanabe-Sugano (Figura 11.7), calcule Δ_o para os seguintes:

- $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, que tem bandas de absorção em 23600 e 17400 cm^{-1} . Uma terceira banda ocorre exatamente no ultravioleta.
- $[\text{Ti}(\text{NCS})_6]^{3-}$, que tem uma banda ligeiramente dividida, assimétrica, em 18400 cm^{-1} . (Além disso, sugira uma razão para a divisão da banda.)
- $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$, que tem três bandas de absorção: 11200 , 18350 e 29000 cm^{-1} .
- $[\text{VF}_6]^{3-}$, que tem bandas de absorção em 14800 e 23250 cm^{-1} , além de uma terceira banda no ultravioleta. Também calcule B para este íon.
- O complexo $\text{VCl}_3(\text{CH}_3\text{CN})_3$, que tem bandas de absorção em 694 e 467 nm . Calcule Δ_o e B para este complexo.

11.15 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ tem bandas de absorção em 9000 e 21100 cm^{-1} . Calcule Δ_o e B para este íon. (Dicas: a transição $^4T_{1g} \rightarrow ^4A_{2g}$ neste complexo é fraca demais para ser observada. O gráfico na Figura 11.13 pode ser utilizado para os complexos d^7 e d^2 .)

11.16 Classifique as seguintes configurações como A , E , ou T em complexos tendo simetria O_h . Algumas dessas configurações representam estados excitados.

- $t_{2g}^4 e_g^2$
- t_{2g}^6
- $t_{2g}^3 e_g^3$
- t_{2g}^5
- e_g

11.17 Dos complexos de metais de transição da primeira fileira de fórmula $[M(NH_3)_6]^{3+}$, pelo teorema de Jahn-Teller, quais metais provavelmente terão complexos distorcidos?

11.18 MnO_4^- é um agente oxidante mais forte do que ReO_4^- . Ambos os íons têm bandas de transferência de carga. No entanto, a banda de transferência de carga para ReO_4^- situa-se no ultravioleta, enquanto a banda correspondente para MnO_4^- é responsável por sua cor roxa intensa. As posições relativas das absorções de transferência de carga são compatíveis com a capacidade oxidante destes íons? Explique sua resposta.

11.19 Os complexos $[Co(NH_3)_5X]^{2+}$ ($X = Cl, Br, I$) têm transferência de carga para as bandas de metais. Qual destes complexos você espera que tenha a banda de transferência de carga de menor energia? Por quê?

11.20 $Fe(CN)_6]^{3-}$ exibe dois conjuntos de absorções de transferência de carga, um de baixa intensidade na região visível do espectro e um de maior intensidade no ultravioleta. Contudo, $[Fe(CN)_6]^{4-}$ mostra apenas a transferência de carga de alta intensidade no ultravioleta. Explique essa situação.

11.21 Os complexos $[Cr(O)Cl_5]^{2-}$ e $[Mo(O)Cl_5]^{2-}$ têm simetria C_{4v} .

- Use a abordagem de sobreposição angular (Capítulo 10) para estimar as energias relativas dos orbitais d nestes complexos.
- Utilizando a tabela de caracteres C_{4v} , determine os rótulos de simetria (rótulos de representações irreduzíveis) destes orbitais.
- A transição ${}^2B_2 \longrightarrow {}^2E$ ocorre em 12900 cm^{-1} para $[Cr(O)Cl_5]^{2-}$ e em 14400 cm^{-1} para $[Mo(O)Cl_5]^{2-}$. Justifique a maior energia para esta transição no complexo molibdênio. (Ver W. A. Nugent e J. M. Mayer, *Metal-Ligand Multiple Bonds*, John Wiley & Sons, New York, 1988, pp. 33–35.)

11.22 Para a série isoeletrônica $[V(CO)_6]^-$, $[Cr(CO)_6]$ e $[Mn(CO)_6]^+$, você espera que a energia do metal para bandas de transferência de carga de ligante aumente ou diminua com o aumento da carga no complexo? Por quê? (Ver K. Pierloot, J. Verhulst, P. Verbeke, L. G. Vanquickenborne, *Inorg. Chem.*, **1989**, 28, 3059.)

11.23 O composto *trans*- $Fe(o\text{-fen})_2$ (NCS)₂ possui um momento magnético de 0,65 magneton de Bohr a 80 K, aumentando com a temperatura para 5,2 magnetons de Bohr a 300 K.

- Considerando um momento magnético apenas do *spin*, calcule o número de elétrons desemparelhados nestas duas temperaturas.
- Como pode ser explicado o aumento no momento magnético em função da temperatura? (Dica: há também uma variação significativa no espectro UV visível com a temperatura.)

11.24 No espectro de absorção do íon linear NiO_2^{2-} há bandas atribuídas a transições $d-d$ em aproximadamente 9000 e 16000 cm^{-1} .

- Usando o modelo de sobreposição angular (Capítulo 10), preveja o padrão esperado de divisão dos orbitais d de níquel neste íon.
- Justifique as duas bandas de absorção.
- Calcule o valor aproximado do e_σ e e_π . (Ver M. A. Hitchman, H. Strateimer, R. Hoppe, *Inorg. Chem.*, **1988**, 27, 2506.)

11.25 Os espectros de absorção eletrônica de uma série de complexos de fórmula $Re(CO)_3(L)(DBSQ)$ [$DBSQ = 3,5\text{-}di\text{-}tert\text{-}butil\text{-}1,2\text{-}benzo\text{-}semiquinona$] mostra uma máxima única no espectro

visível. Os máximos de absorção para três destes complexos em solução de benzeno são mostrados. Absortividades molares típicas situam-se na faixa de 5000 a $6000\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$.

L	$\nu_{\text{máx}}\text{ cm}^{-1}$
$P(OPh)_3$	18250
PPh_3	17300
NEt_3	16670

Essas bandas, mais provavelmente, são devidas à transferência de carga para metal ou à transferência de carga para o ligante? Explique resumidamente. (Ver F. Hartl, A. Vlcek, Jr., *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 1257.)

11.26 Os íons d^2 CrO_4^{4-} , MnO_4^{3-} , FeO_4^{2-} e RuO_4^{2-} já foram relacionados.

- Qual deles tem o maior valor de Δ_t ? Qual tem o menor? Explique resumidamente.
- Dos três primeiros, qual íon tem a menor distância de ligação metal-oxigênio? Explique resumidamente.
- As transições de transferência de carga para os três primeiros complexos ocorrem em 43000 , 33000 e 21000 cm^{-1} , respectivamente. Estas transferências de carga têm mais probabilidade de serem transições ligante-para-metal ou metal-para-ligante? Explique resumidamente. (Ver T. C. Brunhold, U. Güdel, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 2084.)

11.27 Uma solução aquosa de $Ni(NO_3)_2$ é verde. A adição de NH_3 aquosa faz com que a cor da solução mude para azul. Se for adicionada etilenodiamina à solução verde, a cor muda para violeta. Explique as cores destes complexos. Elas são coerentes com as posições esperadas destes ligantes na série espectroquímica?

11.28 O íon pertecnetato, TcO_4^- , muitas vezes é usado para introduzir o Tc radioativo em compostos, alguns dos quais são usados como marcadores de uso médico. Ao contrário do íon isoeletrônico, permanganato vividamente roxo, o pertecnetato é vermelho muito pálido.

- Descreva a absorção mais provável que dá origem às cores nestes íons. Além de uma descrição por escrito, sua resposta deve incluir um esboço dos níveis de energia, mostrando como os orbitais d nos metais interagem com os orbitais do oxido para formar orbitais moleculares.
- Sugira por que TcO_4^- é vermelho, mas MnO_4^- é roxo.
- O íon manganato, MnO_4^{2-} , é verde. Com base em suas respostas para os itens *a* e *b*, forneça uma explicação para esta cor.

11.29 Uma solução $2,00 \times 10^{-4}\text{ M}$ de $Fe(S_2CNEt_2)_3$ ($Et = C_2H_5$) em $CHCl_3$ a 25°C tem bandas de absorção em 350 nm ($A = 2,34$), 514 nm ($A = 0,532$), 590 nm ($A = 0,370$) e 1540 nm ($A = 0,0016$).

- Calcule a absortividade molar para este composto em cada comprimento de onda.
- É mais provável que essas bandas sejam devidas a transições $d-d$ ou a transições de transferência de carga? Explique sua resposta.

11.30 Use os seguintes dados espectrais para encontrar os símbolos do termo espectral para os estados fundamentais e excitados de cada espécie e calcule o Δ_o e o parâmetro de Racah, B , para cada um.

Espécies	Bandas de absorção (cm ⁻¹)		
[Ni(H ₂ O) ₆] ²⁺	8500	15400	26000
[Ni(NH ₃) ₆] ²⁺	10750	17500	28200
[Ni(OS(CH ₃) ₂) ₆] ²⁺	7728	12970	24038
[Ni(dma) ₆] ²⁺	7576	12738	23809

11.31 Para os compostos [Co(bipi)₃]²⁺ e [Co(NH₃)₆]²⁺, faça o seguinte:

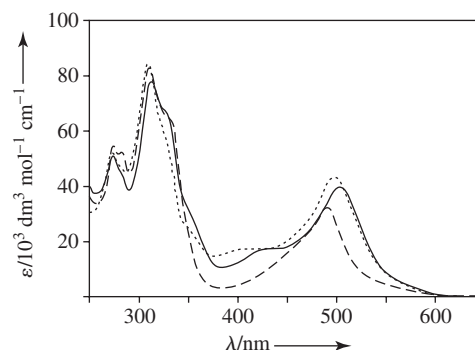
- Encontre o símbolo do termo para o estado fundamental.
- Utilize o diagrama de Tanabe-Sugano para identificar as bandas espectrais previstas.
- Calcule a energia de estabilização do campo de ligante.
- Você espera que haja bandas de absorção largas ou estreitas nas regiões visível e UV?
- Faça o esboço de um diagrama de nível de energia MO para cada um.

	$\nu_1(\text{cm}^{-1})$	$\nu_3(\text{cm}^{-1})$
[Co(bipi) ₃] ²⁺	11300	22000
[Co(NH ₃) ₆] ³⁺	9000	21100

11.32 Nos complexos FeL(SC₆H₅) e NiL(SC₆H₅), onde L = hidrotris(3,5-di-isopropilpirazolilborato) foram observadas bandas de transferência de carga fortes HB(3,5-*i*-Pr₂pz)₃ nas regiões de 28000 a 32500 e de 20100 a 30000 cm⁻¹, respectivamente. Essas bandas tem maior probabilidade de serem TCLM ou TCML? Explique, levando em consideração as energias relativas dos orbitais dos metais nestes complexos. (Ver S. I. Gorelsky, L. Basumallick, J. Vura-Weis, R. Sarangi, K. O. Hodgson, B. Hedman, K. Fujisawa, E. I. Solomon, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 4947.)

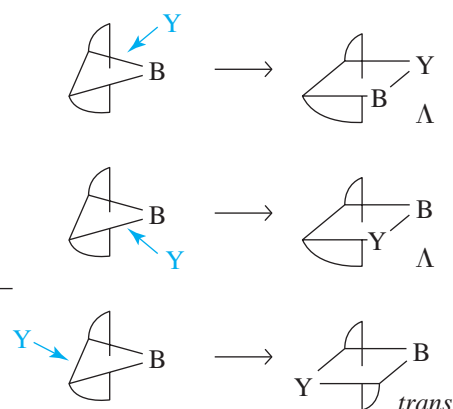
11.33 Vários modelos para o sítio ativo da ferro hidrogenase ligado covalentemente a um fotossensibilizador rutênio foram sinte-

tizados como candidatos à redução de próton guiada por luz. Um protótipo para esta classe de complexos apresenta um vinculador fenilacetileno entre as porções de ferro e rutênio da molécula (S. Ott, M. Borgström, M. Kritikos, R. Lomoth, J. Bergquist, B. Åkermarck, L. Hammarström, L. Sun, *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 4683). Faça um esboço do complexo alvo. Dê três motivos para a inclusão do vinculador fenilacetileno e determine as duas bandas mais intensas em seu espectro de absorção eletrônica (linha contínua no espectro). Explique resumidamente por que este complexo é incapaz de induzir a redução dos prótons.



11.34 O complexo na Figura 11.18 induz com êxito a redução de prótons fotoinduzida, mas com atividades muito baixas. Cite dois motivos por que o uso de ditiolatos monoimida naftaleno como o vinculador entre o fotossensibilizador e o sítio ativo para a redução de prótons foi considerado interessante. Que argumento espectral foi usado para justificar que o grupo porfirina zinco no estado fundamental não interage eletronicamente com a porção de ferro deste complexo?

Química de coordenação IV: reações e mecanismos



As reações de compostos de coordenação são compreendidas usando os mesmos conceitos fundamentais aplicados a todas as reações. A química dos compostos de coordenação é característica porque (1) os complexos têm uma diversidade de geometrias relativamente grande e mais possibilidades de rearranjo e (2) os átomos de metais impõem uma variabilidade significativa sobre a reatividade de seus complexos.

As reações de compostos de coordenação podem ser divididas em (1) substituição no centro de metal, (2) oxirredução e (3) reações dos ligantes que não modificam as ligações ao centro de metal. As reações que incluem rearranjos mais elaborados de estruturas dos ligantes são descritas no Capítulo 14, dentro do contexto da química de organometálicos.

12.1 Fundamentos

Embora os primeiros químicos não conhecessem as estruturas dos compostos de coordenação com que trabalhavam, eles realmente aprenderam a sintetizar complexos contendo metais. Werner e Jørgensen prepararam complexos específicos para testar suas hipóteses sobre as geometrias de coordenação. Estes químicos iniciaram a estratégia contemporânea de projetar reações para preparar complexos com estruturas, propriedades e aplicações específicas. Embora a capacidade de conceber condições de reação adequada para obter produtos desejados ainda seja um desafio intelectual, a lista de reações conhecidas atualmente é longa o suficiente para fornecer orientações consideráveis.

A razão fundamental para nossa análise da cinética e mecanismos das reações no Capítulo 12 é entender como os compostos de coordenação podem interagir com outras espécies para afetar a variação química. As informações inferidas a partir desses estudos permitem conceber reações mais racionais, para otimizar a produtividade e reduzir a formação de subprodutos indesejáveis.

Vamos primeiramente rever os fundamentos dos mecanismos de reação, em seguida, consideraremos as principais categorias de tais mecanismos e, por fim, descreveremos os resultados dos estudos mecanísticos.

A **teoria do estado de transição** descreve as reações químicas como a movimentação de uma energia mínima (os reagentes), através de estruturas de energia superiores (estados de transição, intermediários) para outra energia mínima (os produtos). É comum retratar as mudanças de energia livre que acompanham as reações por meio de um diagrama de reação coordenada, no qual a energia livre é representada no eixo y , e a progressão ao longo do eixo x representa a medida da reação, evoluindo em ambas as direções. Na substituição genérica $\text{MX} + \text{Y} \longrightarrow \text{MY} + \text{X}$, o diagrama começa na energia livre dos reagentes MX e Y como espécies separadas. À medida que essas espécies se encontram e reagem, as energias livres das estruturas resultantes mudam conforme a distância $\text{M}-\text{X}$ alonga (a ligação se rompe) e a distância $\text{M}-\text{Y}$ encurta (formam-se as novas ligações). Os diagramas da reação coordenada geralmente apresentam uma forma côncava, muito semelhante a uma montanha passando entre dois vales. Embora a complexidade dos esquemas de reação coordenada possa variar muito, a via adotada entre os reagentes e os produtos é sempre o caminho de menor energia disponível e deve ser a mesma, independen-

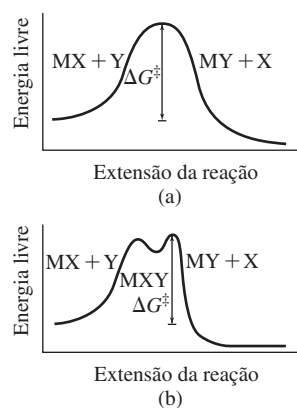


FIGURA 12.1 Perfis de energia e formação de intermediários. (a) Sem intermediário. A energia de ativação é a diferença de energia entre os reagentes e o estado de transição. (b) Um intermediário está presente em quantidades mínimas na parte superior da curva. A energia de ativação é medida no ponto máximo da curva.

temente da direção da reação. Este é o **princípio da reversibilidade microscópica**. A via de menor energia indo em uma direção também deve ser a via de menor energia na direção oposta.

A estrutura de maior energia ao longo do caminho da reação é chamada de **estado de transição**. Na **Figura 12.1(a)**, a reação progride por meio de um estado de transição sem quaisquer estruturas com mínimos de energia local. Na **Figura 12.1(b)**, uma estrutura, chamada de **intermediário**, é formada ao longo da via da reação. Os intermediários, diferentemente dos estados de transição, às vezes são detectáveis. A presença de intermediários indetectáveis pode permitir a aplicação da **aproximação do estado estacionário** durante a análise da cinética da reação (Seção 12.3.1), em que a concentração do intermediário é considerada como extremamente pequena e essencialmente imutável durante grande parte da reação.

Experimentos cinéticos são realizados para determinar diversos parâmetros que apontam para o mecanismo de reação. A **ordem** de cada reagente, indicada pela força da concentração do reagente na equação diferencial que descreve como sua concentração muda em função do tempo, indica como a velocidade da reação está ligada a uma mudança na concentração do reagente. A **constante de velocidade**, uma constante de proporcionalidade que relaciona a velocidade da reação com as concentrações dos reagentes, é dependente da temperatura. Pelo estudo de uma reação em diferentes temperaturas, podem ser encontradas a **energia livre de ativação** e seus componentes, a **entalpia** e a **entropia de ativação**. Esses parâmetros permitem que sejam formuladas novas hipóteses sobre os mecanismos e as alterações da energia ao longo da via da reação. O exame da dependência da pressão sobre as velocidades de reação fornece o **volume de ativação**, que oferece uma visão sobre se o estado de transição é maior ou menor do que os reagentes.

Mesmo para as reações termodinamicamente favoráveis ($\Delta G^\circ < 0$), uma energia de ativação grande significa que a reação será lenta. Para reações termodinamicamente desfavoráveis ($\Delta G^\circ > 0$), até mesmo uma reação rápida (com a energia de ativação pequena) é improvável de ocorrer. A velocidade de reação depende da energia de ativação, tal como na equação de Arrhenius:

$$k = Ae^{-\frac{E_A}{RT}} \quad \text{ou} \quad \ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT}$$

Três diagramas de reação coordenada genéricos encontram-se na **Figura 12.2**. Em (a) e (b), as reações têm constantes de equilíbrio grandes e positivas, já que $\Delta G < 0$. Ambas as reações são espontâneas. No entanto, em (a), E_A é grande, de modo que a reação é lenta. A reação (b) apresenta um intermediário na energia mínima perto do topo da curva. Em (c), a reação pode ocorrer rapidamente, por causa da energia de ativação baixa, mas tem uma constante de equilíbrio pequena, porque $\Delta G > 0$.

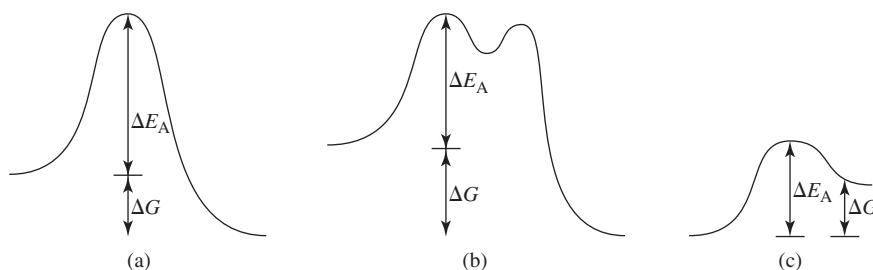


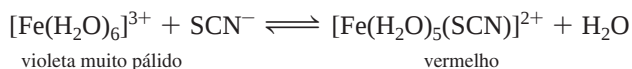
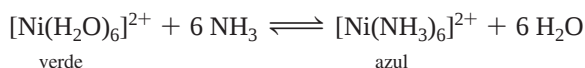
FIGURA 12.2 Diagramas de coordenadas da reação. (a), (b) A grande energia de ativação dificulta a velocidade de reação, mesmo se o equilíbrio favorecer os produtos, uma vez que $\Delta G < 0$. (c) A menor energia de ativação facilita uma reação mais rápida, mas o equilíbrio favorece os reagentes, uma vez que $\Delta G > 0$. Em (b), o intermediário é potencialmente detectável.

12.2 Reações de substituição

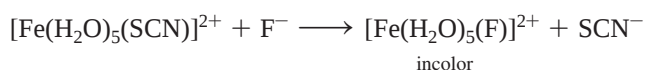
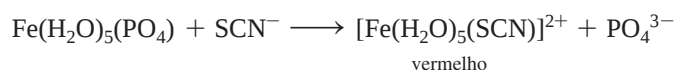
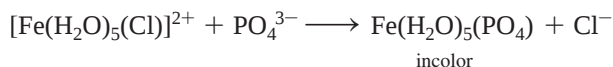
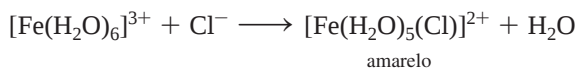
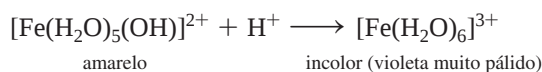
A substituição de ligante é um passo importante em muitas reações de compostos de coordenação. Essas reações têm sido objeto de extensos estudos cinéticos e mecanísticos.

12.2.1 Compostos lábeis e inertes

Muitas reações exigem substituição de um ligante por outro. Uma classe bem estudada de reações de substituição envolve os íons metálicos aquosos ($[M(H_2O)_m]^{n+}$) como reagentes. Estas reações podem produzir produtos coloridos, usados para identificar íons metálicos:



As reações de substituição de ligantes envolvendo $[M(H_2O)_m]^{n+}$ são rápidas e geralmente formam espécies que também sofrem reações rápidas. A adição de HNO_3 , $NaCl$, H_3PO_4 , $KSCN$ e NaF sucessivamente a uma solução de $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ representa um exemplo clássico. A solução inicial é amarela devido à presença de $[Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+}$ e outros complexos de $Fe(III)$ contendo água e hidróxido ligantes derivados da hidrólise de $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$. Embora os complexos exatos formados e suas concentrações de equilíbrio dependam das concentrações dos íons envolvidos, estes produtos são representativos:



Embora o destino destas reações seja parcialmente regido por forças de ligação relativas entre $Fe(III)$ e os ligantes de entrada e partida, o exame das reações de troca de água



é informativo, uma vez que as ligações rompidas e feitas durante a substituição têm forças essencialmente idênticas.¹ As constantes de velocidade de troca de água (**Tabela 12.1**) variam muito em função do íon metálico.

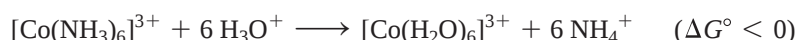
¹ $H_2^{17}O$ também pode ser usado.

TABELA 12.1 Constantes de velocidade para troca de água em $[M(H_2O)_6]^{n+}$

Complexo	$k(s^{-1})$ (298 K)	Configuração eletrônica *
$[Ti(H_2O)_6]^{3+}$	$1,8 \times 10^5$	t_{2g}^1
$[V(H_2O)_6]^{3+}$	$5,0 \times 10^2$	t_{2g}^2
$[V(H_2O)_6]^{2+}$	$8,7 \times 10^1$	t_{2g}^3
$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$	$2,4 \times 10^{-6}$	t_{2g}^3
$[Cr(H_2O)_6]^{2+}$	$> 10^8$	$t_{2g}^3 e_g^1$
$[Fe(H_2O)_6]^{3+}$	$1,6 \times 10^2$	$t_{2g}^3 e_g^2$
$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$	$4,4 \times 10^6$	$t_{2g}^4 e_g^2$
$[Co(H_2O)_6]^{2+}$	$3,2 \times 10^6$	$t_{2g}^5 e_g^2$
$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$	$3,2 \times 10^4$	$t_{2g}^6 e_g^2$
$[Cu(H_2O)_6]^{2+}$	$4,4 \times 10^9$	$t_{2g}^6 e_g^3$
$[Zn(H_2O)_6]^{2+}$	$> 10^7$	$t_{2g}^6 e_g^4$

*Estas configurações assumem uma geometria octaédrica, mesmo em casos onde uma distorção Jahn-Teller é prevista.
 Dados de Jordan R. B. Jordan, *Reaction Mechanisms of Inorganic and Organometallic Systems*, 3rd ed., Oxford (New York), 2007, p. 84.

As constantes de velocidade como aquelas apresentadas na Tabela 12.1 são conhecidas por muitas reações de substituição, e tendências gerais nas velocidades destas reações foram correlacionadas com a configuração eletrônica do complexo inicial. As constantes de velocidade para troca de água diferem em mais de treze ordens de grandeza para $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ e $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$! Também é intrigante que $[V(H_2O)_6]^{3+}$ sofra a troca de água, aproximadamente seis vezes mais rapidamente que $[V(H_2O)_6]^{2+}$, muito embora seja esperado que a perda de ligante de um íon V(III) será mais difícil do que de um íon V(II), com base em um argumento eletrostático. Complexos, tais como $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$, que reagem rápido, trocando essencialmente um ligante por outro dentro do tempo de mistura dos reagentes, são classificados como **lábeis**. Um complexo lábil tem uma energia de ativação muito baixa para a substituição de ligante. Taube¹ sugeriu uma meia-vida de reação (o tempo que leva para a concentração do composto inicial diminuir pela metade) de um minuto ou menos como o critério para caracterizar a labilidade. Os compostos que reagem mais lentamente são chamados **inertes**. Dentro desse contexto, um composto inerte não resiste à substituição do ligante. Ele simplesmente tem uma reação mais lenta, com uma maior energia de ativação para a substituição do ligante. Estes termos cinéticos devem ser diferenciados das descrições termodinâmicas **estável** e **instável**. Uma espécie tal como $[Fe(H_2O)_5(F)]^{2+}$ é muito estável – tem uma constante de equilíbrio grande para formação – mas também é lábil. Por outro lado, hexaaminocobalto (3+) é termodinamicamente instável em ácido:



Mas $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ reage muito lentamente e, portanto, é *inerte* (a energia de ativação para a reação acima é alta). Tanto os parâmetros termodinâmicos quanto cinéticos são necessários para entender o comportamento químico.^{II} Para maior clareza, os complexos podem ser descritos como **cineticamente lábeis** ou **inertes**.

Werner estudou compostos de Co(III), Cr(III), Pt(II) e Pt(IV), porque são inertes e mais facilmente caracterizados do que os compostos lábeis. Grande parte deste capítulo discute os compostos inertes. Os compostos lábeis foram estudados extensivamente, mas seu estudo requer técnicas capazes de lidar com complexos com tempos de vida muito curtos.

Tal como sugerido pela Tabela 12.1, regras gerais podem ser traçadas para estruturas eletrônicas inertes e lábeis. Os complexos octaédricos inertes são geralmente aqueles com altas energias de

^{II} Um exemplo clássico dessa distinção vital envolve alótropos grafite e diamante do carbono. Em condições ambiente, o grafite é mais termodinamicamente estável do que o diamante ($\Delta G^\circ < 0$ para diamante $\rightarrow$ grafite). No entanto, a constante de velocidade para essa conversão é extremamente pequena, daí o adágio (cineticamente, inspirado) “diamantes são eternos”.

TABELA 12.2 Classificação dos mecanismos de substituição para complexos octaédricos

Mecanismo íntimo	Mecanismo estequiométrico	
	Intermediário pentacoordenado dissociativo para reagente octaédrico	Intermediário septacoordenado associativo para reagente octaédrico
Ativação dissociativa	D	I_d
Ativação associativa		I_a A

estabilização do campo ligante (Seção 10.3.3), especificamente aqueles com estruturas eletrônicas d^3 ou d^4 até d^6 de *spin* baixo. Essas configurações não têm elétrons nos orbitais e_g , e pelo menos um elétron em cada orbital t_{2g} . A classificação inerte de d_3 é exibida na Tabela 12.1. $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ sofre troca de água extremamente lenta em relação ao $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ d^4 de *spin* alto, e $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ reage mais lentamente do que $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Com ligantes de campo forte, átomos d^8 geralmente formam complexos quadrado-planares inertes. Compostos com outras configurações d tendem a ser instáveis, com uma grande variedade de constantes de velocidade de reação de substituição.

Reações lentas (inertes)	Velocidade moderada	Reações rápidas (lábeis)
d^3 ; d^4 , d^5 e d^6 de <i>spin</i> baixo		d^1 , d^2 ; d^4 , d^5 e d^6 de <i>spin</i> alto
d^8 de campo forte (quadrado-planar)	d^8 de campo fraco	d^7 , d^9 , d^{10}

12.2.2 Mecanismos de substituição

Langford e Gray² descreveram um leque de possibilidades para as reações de substituição (Tabela 12.2). Em um extremo, o ligante de saída se vai e um intermediário com um número de coordenação menor é formado, um mecanismo rotulado de **dissociação**, D . No outro extremo, o ligante de entrada liga-se ao complexo, e um intermediário com um número maior de coordenação é formado em um mecanismo rotulado de **associação**, A . Entre os dois extremos encontra-se o mecanismo de **troca**, I , em que o ligante de entrada auxilia na reação, mas não aparecem intermediários detectáveis. Quando o grau de assistência é pequeno e a reação é essencialmente dissociativa, chama-se **troca dissociativo**, I_d . Quando o ligante de entrada começa formando uma ligação com o átomo central antes de a ligação do ligante de partida ser enfraquecida sensivelmente, é chamado de **troca associativo**, I_a . Muitas reações são descritas por mecanismos I_a ou I_d , em vez de A ou D , quando as evidências cinéticas apontam para a associação ou dissociação, mas a detecção de intermediários não é possível. As categorias D , A e I são chamadas **mecanismos estequiométricos**. A distinção entre processos de ativação que são associativos ou dissociativos é chamada de **mecanismo íntimo**. As semelhanças nos perfis de energia para reações associativas e dissociativas (Figura 12.3) mostram que inequivocamente a diferenciação entre esses mecanismos pode ser desafiadora.

12.3 Consequências cinéticas das vias de reação

Este capítulo descreve exemplos em que a lei de velocidade é usada para propor mecanismos de reação. Fornecemos dois tipos de informações: (1) as informações usadas para propor mecanismos e (2) reações específicas para as quais os mecanismos são conhecidos com altos níveis de confiança. O primeiro é necessário para examinarmos criticamente dados para outras reações. O segundo é útil, pois forma uma base de conhecimentos para elucidar novas reações. Cada mecanismo de substituição, D , I e A , será descrito com sua lei de velocidade.^{III}

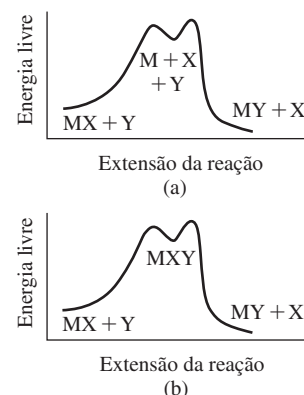
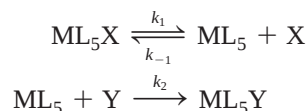


FIGURA 12.3 Perfis de energia para reações dissociativas e associativas. (a) Mecanismo dissociativo. O intermediário tem um número de coordenação menor do que o reagente. (b) Mecanismo associativo. O intermediário tem um número de coordenação maior do que o reagente.

^{III} Nas reações do presente capítulo, X irá indicar o ligante que está deixando um complexo, Y, o ligante que está entrando e L, qualquer ligante que permaneça inalterado durante a reação. Em caso de troca do solvente, o X, Y e L podem ser da mesma espécie. As cargas serão omitidas ao usar X, Y e L, mas essas espécies podem ser íons. Os exemplos gerais serão geralmente hexacoordenados. Outros números de coordenação podem ser tratados da mesma forma.

12.3.1 Dissociação (D)

Em uma reação dissociativa (D), o primeiro passo é a perda de um ligante para formar um intermediário com um número de coordenação mais baixo. As adições subsequentes de um ligante novo (Y) ou do grupo de saída (X) são duas vias de reação possíveis para este intermediário:



O exame da possibilidade de um mecanismo D normalmente requer a *aproximação de estado estacionário*. Essa aproximação assume que uma concentração extremamente pequena (e constante) do intermediário, ML_5 , esteja presente durante a reação, assumindo que as velocidades de formação e de consumo do intermediário sejam iguais. Se essas velocidades forem iguais, a mudança no $[\text{ML}_5]$ deve ser igual a zero (e esta espécie não pode se acumular) durante a reação. Expresso como uma equação de velocidade,

$$\frac{d[\text{ML}_5]}{dt} = k_1[\text{ML}_5\text{X}] - k_{-1}[\text{ML}_5][\text{X}] - k_2[\text{ML}_5][\text{Y}] = 0$$

Resolvendo para $[\text{ML}_5]$,

$$[\text{ML}_5] = \frac{k_1[\text{ML}_5\text{X}]}{k_{-1}[\text{X}] + k_2[\text{Y}]}$$

e substituindo na lei de velocidade para a formação do produto,

$$\frac{d[\text{ML}_5\text{Y}]}{dt} = k_2[\text{ML}_5][\text{Y}]$$

chega-se à lei de velocidade:

$$\frac{d[\text{ML}_5\text{Y}]}{dt} = \frac{k_2k_1[\text{ML}_5\text{X}][\text{Y}]}{k_{-1}[\text{X}] + k_2[\text{Y}]}$$

Evidências de que as condições associadas com a aproximação do estado estacionário estão presentes, e que um mecanismo D pode ser eficaz, incluem uma dependência inversa entre a velocidade de formação de $[\text{ML}_5\text{Y}]$ e a concentração de X, conforme indicado na lei da velocidade mencionada. Esta derivação prediz que a presença de X deverá reduzir a velocidade de formação de $[\text{ML}_5\text{Y}]$, desde que o intermediário ML_5 reaja com X em uma velocidade semelhante ou maior do que Y reage com ML_5 .

Um mecanismo D com base na derivada da lei da velocidade irá expor uma dependência complicada entre [X] e [Y] que tem dois casos limitantes descritos abaixo. Estudos que variam sistematicamente as concentrações tanto de X quanto de Y fornecem a melhor evidência para um mecanismo dissociativo. Em [Y] alto, o sistema irá mostrar a cinética de saturação, em que a velocidade de reação depende apenas de $[\text{ML}_5\text{X}]$.

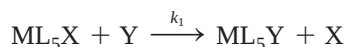
$$\frac{d[\text{ML}_5\text{Y}]}{dt} = \frac{k_2k_1[\text{ML}_5\text{X}][\text{Y}]}{k_{-1}[\text{X}]} \quad \text{e} \quad \frac{d[\text{ML}_5\text{Y}]}{dt} = k_1[\text{ML}_5\text{X}]$$

$$\begin{array}{ll} \text{Se } [\text{X}] \gg [\text{Y}] \text{ de modo que} & \text{Se } [\text{Y}] \gg [\text{X}] \text{ de modo que} \\ k_{-1}[\text{X}] \gg k_2[\text{Y}] & k_2[\text{Y}] \gg k_{-1}[\text{X}] \end{array}$$

Enquanto os dados experimentais que exibem esses relacionamentos apoiam tanto a validade da aproximação do estado estacionário quanto um mecanismo de substituição de D, a concentração extremamente baixa de $[\text{ML}_5]$ que se forma na base desta aproximação impossibilita a detecção deste intermediário em muitos casos.

12.3.2 Troca (I)

Uma reação de troca (*I*) em sua forma mais simples é uma substituição direta do grupo de saída pelo grupo de entrada, que não é possível prosseguir por meio de um intermediário, mas, sim, por um estado de transição único levando à conversão de reagentes em produtos.



Se a reação de substituição for irreversível, um mecanismo de troca irá expor a cinética de segunda ordem, sendo de primeira ordem em $[\text{ML}_5\text{X}]$ e primeira ordem em $[\text{Y}]$.

$$\frac{d[\text{ML}_5\text{Y}]}{dt} = k_1[\text{ML}_5\text{X}][\text{Y}]$$

Se a reação de troca for reversível, um tratamento mais complicado é necessário para lidar com a abordagem para o equilíbrio resultante. Uma condição experimental comum é empregar $[\text{Y}]$ e $[\text{X}]$ altos para aproximar a reação como um par de reações de pseudoprimeira ordem opostas.

$$\text{ML}_5\text{X} + \text{Y} \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} \text{ML}_5\text{Y} + \text{X}$$

$$-\frac{d[\text{ML}_5\text{X}]}{dt} = \frac{d[\text{ML}_5\text{Y}]}{dt} = k_1[\text{ML}_5\text{X}] - k_{-1}[\text{ML}_5\text{Y}]$$

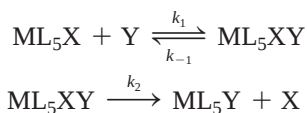
Se $[\text{X}]$ e $[\text{Y}]$ forem grandes

Espenson forneceu mais informações sobre este tratamento cinético.^{IV} Os mecanismos *I* e *D* podem ser diferenciados em princípio, uma vez que o aumento de $[\text{Y}]$ não conduzirá à cinética de saturação com *I* como previsto quando um mecanismo *D* é eficaz.

Duas variações sobre o mecanismo de troca são *I_d*, *troca dissociativa* e *I_a*, *troca associativa*. A diferença são as forças relativas das ligações $\text{M}-\text{X}$ e $\text{M}-\text{Y}$ no estado de transição. Se a ligação entre o metal e o ligante de entrada for mais importante no estado de transição, ela será um mecanismo *I_a*. Se o rompimento da ligação entre o metal e o ligante de saída for mais importante no estado de transição, será um mecanismo *I_d*.

12.3.3 Associação (A)

Em uma reação associativa, a formação de um intermediário com um número de coordenação maior é o passo determinante da velocidade. Este primeiro passo é seguido por uma reação mais rápida, em que o ligante de saída é perdido:



A aproximação de estado estacionário, que pressupõe que $[\text{ML}_5\text{XY}]$ seja extremamente pequeno, resulta em cinética de segunda ordem, independentemente da concentração de Y :

$$\frac{d[\text{ML}_5\text{Y}]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [\text{ML}_5\text{X}][\text{Y}]}{k_{-1} + k_2} = k[\text{ML}_5\text{X}][\text{Y}]$$

EXERCÍCIO 12.1

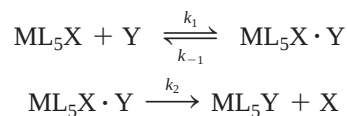
Mostre que a equação anterior é o resultado da aproximação de estado estacionário para uma reação associativa.

^{IV} A determinação da constante de equilíbrio ($K = \frac{k_1}{k_{-1}}$) ajuda nesses estudos, conforme descrito em J. H. Espenson, *Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms*, McGraw-Hill, New York, 1981, pp. 45–48.

Como a cinética de segunda ordem também é compatível com uma reação de troca irreversível, a atribuição inequívoca de um mecanismo A requer a detecção do intermediário $[\text{ML}_5\text{XY}]$. Essa detecção em geral é extremamente desafiadora, com base na baixa concentração prevista para $[\text{ML}_5\text{XY}]$ durante a reação.

12.3.4 Complexos de pré-associação

Como mencionado acima, um aspecto que dificulta os estudos mecanísticos é quando várias vias resultam em cinética de reação similar, tornando as vias difíceis de serem diferenciadas uma da outra. Tal complicação dá-se quando ocorre um rápido equilíbrio entre o ligante de entrada e o reagente hexacoordenado, para formar um par de íons ou complexo de pré-associação.^V Essa espécie então reage para formar produtos e liberar o ligante inicial.



As grandezas relativas dessas constantes de velocidade levam a diferentes cenários. Se k_1 e k_{-1} forem grandes em relação a k_2 , o primeiro passo pode ser considerado um equilíbrio (com $K_1 = k_1/k_{-1}$) que pode ser tratado independentemente do segundo passo. O complexo de pré-associação do intermediário pode ser detectável com base nas grandezas relativas de k_1 e k_{-1} . A detecção deste intermediário fornece elementos comprobatórios para esse mecanismo de substituição e pode permitir o cálculo de K_1 .

No caso em que o intermediário é indetectável (k_2 é comparável em grandeza a k_1 e k_{-1}), mas ainda se mantém um pré-equilíbrio rápido, a aplicação da aproximação do estado estacionário para $[\text{ML}_5 \cdot \text{Y}]$ gera a relação

$$\frac{d[\text{ML}_5\text{X} \cdot \text{Y}]}{dt} = k_1[\text{ML}_5\text{X}][\text{Y}] - k_{-1}[\text{ML}_5\text{X} \cdot \text{Y}] - k_2[\text{ML}_5\text{X} \cdot \text{Y}] = 0$$

Se $[\text{Y}]_0 \cong [\text{Y}]$ durante a reação (um $[\text{Y}]$ muito alto em relação a $[\text{ML}_5\text{X}]$ é empregado), a formação do complexo de pré-associação pode ser grande o suficiente para alterar significativamente $[\text{ML}_5\text{X}]$, mas não $[\text{Y}]$. Neste caso, é útil expressar $[\text{ML}_5\text{X}]$ em termos de concentração do reagente metal inicial total $[\text{M}]_0$:

$$[\text{M}]_0 = [\text{ML}_5\text{X}] + [\text{ML}_5\text{X} \cdot \text{Y}]$$

A substituição na equação de aproximação do estado estacionário acima fornece

$$k_1([\text{M}]_0 - [\text{ML}_5\text{X} \cdot \text{Y}])[\text{Y}]_0 - k_{-1}[\text{ML}_5\text{X} \cdot \text{Y}] - k_2[\text{ML}_5\text{X} \cdot \text{Y}] = 0$$

A equação da velocidade final após o rearranjo e a substituição de $K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}}$ torna-se

$$\frac{d[\text{ML}_5\text{Y}]}{dt} = k_2[\text{ML}_5\text{X} \cdot \text{Y}] = \frac{k_2 K_1 [\text{M}]_0 [\text{Y}]_0}{1 + K_1 [\text{Y}]_0 + (k_2/k_{-1})} \cong \frac{k_2 K_1 [\text{M}]_0 [\text{Y}]_0}{1 + K_1 [\text{Y}]_0}$$

como k_2/k_{-1} geralmente é pequeno em relação aos outros termos no denominador.

K_1 pode ser estimado teoricamente, se o $[\text{ML}_5\text{X} \cdot \text{Y}]$ proposto for indetectável. Embora esses cálculos estejam além do escopo deste texto, os dois termos no denominador dessa lei de velocidade simplificada, 1 e $K_1[\text{Y}]_0$, podem ter a mesma magnitude. Em $[\text{Y}]$ alto, a lei de velocidade acima é simplificada para

$$\frac{d[\text{ML}_5\text{Y}]}{dt} \cong k_2[\text{M}]_0$$

^V Embora seja relativamente simples imaginar um par de íons entre espécies de cargas opostas, a força motriz para a formação de um complexo de pré-associação complexa envolvendo espécies neutras pode ser as interações dipolo-dipolo.

que apresenta a mesma relação como um mecanismo *D* quando $[Y]$ é muito grande, tornando os mecanismos que envolvem complexos de pré-associação difíceis de distinguir dos mecanismos *D*. Neste caso, é importante ser capaz de controlar a concentração do grupo de saída *X* para determinar seu impacto sobre a velocidade.

12.4 Evidências experimentais na substituição octaédrica

Agora, vamos considerar as evidências adicionais usadas para apoiar os argumentos mecanísticos.

12.4.1 Dissociação

No caso de um mecanismo dissociativo, um complexo octaédrico perde um ligante (*X*) para produzir um estado de transição pentacoordenado, e o ligante de entrada finalmente preenche o sítio de vacância para formar o produto octaédrico. As classificações inerte e lábil (Seção 12.2.1) foram explicadas parcialmente pela teoria do campo ligante, com base no cálculo da mudança de EECL (10.3.3) entre o reagente octaédrico e o estado de transição pentacoordenado (quadrado-piramidal ou trigonal-bipiramidal) presumido. O desafio consiste em avaliar como os orbitais moleculares com alto caráter orbital *d* se dividirão em decorrência de uma mudança na geometria de O_h para C_{4v} . A divisão desses níveis é uma função dos ligantes e a extensão com a qual os quatro ligantes que compõem o quadrado-piramidal curvam-se afastando-se do ligante axial. A **Figura 12.4** fornece uma possibilidade comumente adotada.³

A **Tabela 12.3** mostra a **energia de ativação de campo do ligante** (EACL), definida como a diferença entre a EECL do estado de transição do quadrado-piramidal e a EECL do reagente octaédrico. As EACLs para estados de transição trigonal-bipiramidal são geralmente as mesmas ou maiores do que aquelas para estados de transição quadrado-piramidais. Esses cálculos fornecem informações sobre quais configurações eletrônicas em complexos octaédricos resultam em menores barreiras para a dissociação do ligante. Embora outros fatores sejam necessários para compreender a cinética de reações de substituição dissociativas, os valores de EACL se correlacionam razoavelmente bem com as classificações da Seção 12.1.1. Os maiores valores da EACL (mais positivos) estão associados com d^3 e d^4 , d^5 e d^6 de *spin* baixo; todos esses íons são classificados como inertes, segundo as barreiras de ativação relativamente altas previstas para a dissociação do ligante de complexos octaédricos desses íons. Os parâmetros de EACL negativo preveem as baixas barreiras de ativação para a dissociação e estão associados com íons classificados como lábeis. Essa abordagem não se adapta bem a íons d^8 , mas esses íons geralmente não formam complexos octaédricos.

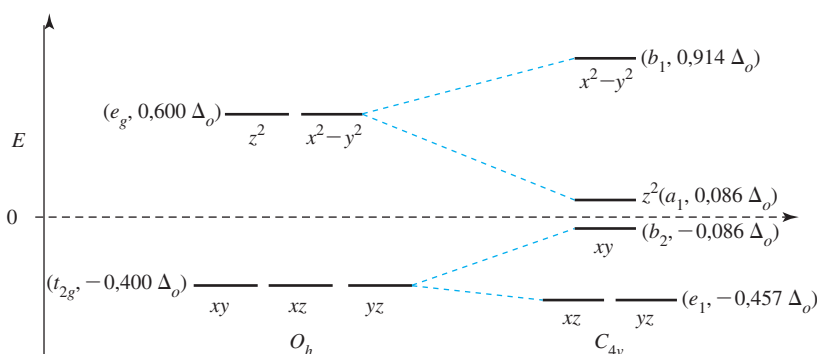


FIGURA 12.4 Variação nos níveis de energia (em termos de Δ_o) sobre a dissociação do ligante de ML_6 octaédrico para ML_5 quadrado-piramidal.^{VI}

^{VI} Embora quantificar essas variações nas energias orbitais esteja além do escopo deste texto, é razoável que o orbital d_{z^2} deve se tornar menos antiligante após a remoção de um ligante ao longo do eixo *z*. Esses orbitais mudam de simetria e_g para a_1 pela dissociação de ligante, e posteriormente participam da mistura com os orbitais p_z e *s* também, diminuindo ainda mais sua energia. Em complexos C_{4v} de campo forte, os elétrons ocupam os quatro orbitais inferiores isoladamente para configurações d^1 - d^4 , então duplamente, com o orbital b_1 desocupado até atingir uma configuração d^9 .

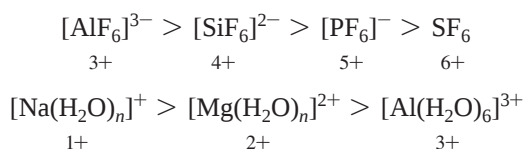
TABELA 12.3 Energias de ativação de campo ligante

Sistema	Campos fortes (unidades de Δ_o)			Campos fracos (unidades de Δ_o)		
	EECL octaédrico	EECL quadrado-piramidal	EACL	EECL octaédrico	EECL quadrado-piramidal	EACL
d^0	0	0	0	0	0	0
d^1	-0,400	-0,457	-0,057	-0,400	-0,457	-0,057
d^2	-0,800	-0,914	-0,114	-0,800	-0,914	-0,114
d^3	-1,200	-1,000	0,200	-1,200	-1,000	0,200
d^4	-1,600	-0,914	0,686	-0,600	-0,914	-0,314
d^5	-2,000	-1,371	0,629	0	0	0
d^6	-2,400	-1,828	0,572	-0,400	-0,457	-0,057
d^7	-1,800	-1,914	-0,114	-0,800	-0,914	-0,114
d^8	-1,200	-1,828	-0,628	-1,200	-1,000	0,200
d^9	-0,600	-0,914	-0,314	-0,600	-0,914	-0,314
d^{10}	0	0	0	0	0	0

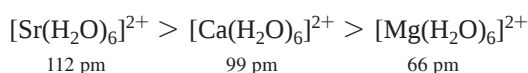
Para um estado de transição quadrado-piramidal, EACL = EECL quadrado-piramidal – EECL octaédrico, somente para doador $-\sigma$.

Fatores estéricos e eletrônicos também influenciam as velocidades de reação de substituição dos complexos octaédricos. As desigualdades abaixo indicam velocidades relativas para troca do ligante por meio de mecanismos dissociativos presumidos.

1. **Estado de oxidação do íon central.** Átomos centrais com estados de oxidação mais elevados têm velocidades de troca do ligante mais lentas.



2. **Raio iônico.** Íons menores têm velocidades de troca mais lentas.



Essas duas tendências são atribuídas a uma maior atração eletrostática entre o átomo central e os ligantes. Uma forte atração mútua vai atrasar uma reação ocorrendo através de um mecanismo dissociativo, porque o rompimento da ligação entre o metal e o ligante de partida é necessário no passo determinante da velocidade. Apesar dos tamanhos relativamente pequenos de íons $2+$ da primeira fila de metais de transição, todos formam complexos lábeis $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ que trocam rapidamente de ligantes *aqua* com a água do solvente. As meias-vidas para $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ em solução aquosa (o tempo necessário para metade os complexos sofrerem a troca) são menores do que um segundo. A medição de tais reações rápidas é feita por métodos de relaxamento.⁴ Os complexos *aqua* de cátions de metais alcalinos apresentam meias-vidas muito curtas (10^{-9} segundos ou menos). Dos íons $2+$ de metais de transição da primeira fila, apenas Be^{2+} e V^{2+} têm meias-vidas de até 0,01 segundo. Para comparação, Al^{3+} tem uma meia-vida se aproximando de 1 segundo e Cr^{3+} inerte tem uma meia-vida de oitenta horas.

A evidência que apoia um mecanismo dissociativo inclui: ⁵⁻⁸

1. A velocidade de reação muda apenas um pouco com as mudanças no ligante de entrada. Em muitos casos, as velocidades de **aquação** (substituição por água) e de **anação** (substituição por um ânion) são comparáveis. Se a dissociação do ligante for o passo determinante da velocidade, o grupo de entrada não deve ter nenhum efeito sobre a velocidade da reação. Quanto uma constante de velocidade pode mudar antes que não seja mais considerada comparável? Mudanças nas constantes de velocidade de menos dez vezes são geralmente consideradas suficientemente semelhantes ao fazer estas análises.

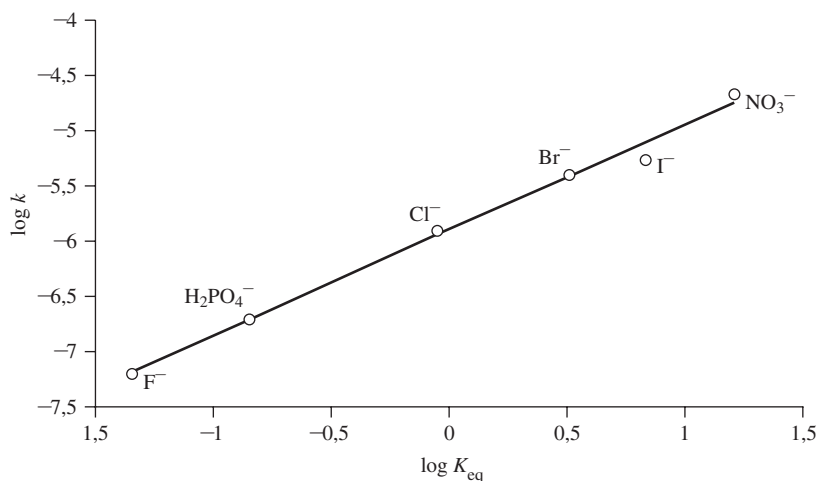
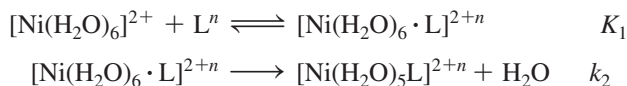


FIGURA 12.5 Relação de energia livre linear para a hidrólise de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$ a 250 °C (X indicado em cada ponto). O log da constante de velocidade é colocado em um gráfico contra o log da constante de equilíbrio para a reação de hidrólise ácida de íons $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$. Dados para F^- from S. C. Chan, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 2375, and for I^- from R. G. Yalman, *Inorg. Chem.*, **1962**, 1, 16. Todos os outros dados são de A. Haim, H. Taube, *Inorg. Chem.*, **1964**, 2, 1199.

coluna k_1 mostra as constantes de velocidade para troca de ânion. A relação $k_1/k_1(\text{H}_2\text{O})$ mostra a proporção de k_1 para a velocidade de troca da água. As constantes de velocidade não variam significativamente com o ânion substituinte, como seria de esperar para um mecanismo dissociativo.

A Tabela 12.5 apresenta dados para a região de segunda ordem para a anação de $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, que hipoteticamente ocorreria por meio de um mecanismo de pré-associação.^{IX} A constante de velocidade de segunda ordem, k_2K_1 , é o produto da constante de equilíbrio do par iônico, K_1 e a constante de velocidade, k_2 (Seção 12.3.4):



O valor de K_1 é calculado a partir de um modelo eletrostático. As constantes de velocidade, k_2 , variam cinco vezes ou menos e aproximam-se da constante de velocidade para troca de água. O acordo rigoroso para ligantes Y diferentes revela que o efeito do ligante de entrada é menor, embora a diferença na formação do par iônico seja significativa. Esses dados são mais compatíveis com um mecanismo de pré-associação.

TABELA 12.4 Constantes de velocidade limitada para a anação de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ a 45 °C

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+} + \text{Y}^{m-} \longrightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Y}]^{(3-m)} + \text{H}_2\text{O}$			
Y^{m-}	$k_1 (10^{-6}\text{s}^{-1})$	$k_1 / k_1(\text{H}_2\text{O})$	Referência
N_3^-	100	1,0	a
SO_4^{2-}	24	0,24	b
Cl^-	21	0,21	c
NCS^-	16	0,16	c

Dados de: ^aH. R. Hunt, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, 75, 1463. ^bT. W. Swaddle, G. Guastalla, *Inorg. Chem.*, **1969**, 8, 1604. ^cC. H. Langford, W. R. Muir, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89, 3141.

^{IX} Para uma reação de pré-associação, cinética de segunda ordem é observada quando $[\text{Y}]$ é baixo (Seção 12.3.4).

TABELA 12.5 Constantes de velocidade para as reações de substituição de $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

Y	$k_2K_1(10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1})$	$K_1(\text{M}^{-1})$	$k_2(10^4 \text{ s}^{-1})$
$\text{CH}_3\text{PO}_4^{2-}$	290	40	0,7
CH_3COO^-	100	3	3
NCS^-	6	1	0,6
F^-	8	1	0,8
HF	3	0,15	2
H_2O			3
NH_3	5	0,15	3
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, piridina	~4	0,15	~3
$\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$, pirazina	2,8	0,15	2
$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_3^+$	0,4	0,02	2

Dados de: R. G. Wilkins, *Acc. Chem. Res.*, **1970**, 3, 408; dados de $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$ de J. M. Malin, R. E. Shepherd, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1972**, 34, 3203.

12.4.3 Mecanismos associativos

As reações associativas são menos comuns com complexos octaédricos.¹¹ A **Tabela 12.6** apresenta dados para trocas dissociativas e associativas, para reagentes semelhantes. No caso de substituição da água por vários ânions diferentes em $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$, as constantes de velocidade são semelhantes (na faixa de um fator 6), indicativo de um mecanismo I_d . Por outro lado, os mesmos ligantes reagindo com $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ mostram uma grande variação nas velocidades (uma diferença de mais de 2000 vezes), indicativo de um mecanismo I_a . O complexo $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ com o centro de Cr(III) mais rico em elétrons parece menos reativo no sentido inicial da ligação de um nucleófilo de entrada, em comparação com $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Grandes diferenças absolutas nessas constantes de velocidade são intrigantes. A quantidade de variação da densidade eletrônica dos centros Cr(III) destes complexos devida à maior doação de amônia em relação à água desempenha um papel significativo em determinar tanto o mecanismo de substituição quanto a velocidade de reação.

TABELA 12.6 Efeitos do grupo de entrada sobre as velocidades

Constantes de velocidade para a anação		
Ligante de entrada	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ $k(10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1})$	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ $k(10^{-8} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1})$
NCS^-	4,2	180
NO_3^-	—	73
Cl^-	0,7	2,9
Br^-	3,7	0,9
I^-	—	0,08
CF_3COO^-	1,4	—

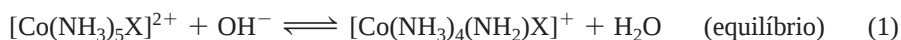
Dados de: D. Thusius, *Inorg. Chem.*, **1971**, 10, 1106; T. Ramasami, A. G. Sykes, *Chem. Commun.*, **1978**, 378.

Em alguns casos, o mecanismo de substituição típica de um complexo varia com o estado de oxidação do metal. Por exemplo, as reações de compostos Ru(III) frequentemente têm mecanismos de troca associativa e os compostos Ru(II) geralmente possuem mecanismos de troca dissociativa. As entropias de ativação para as reações de substituição de $[\text{Ru}(\text{III})(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})]^-$ são negativas, sugerindo uma associação como parte do estado de transição. Elas também revelam uma grande variedade de constantes de velocidade dependendo do ligante de entrada (**Tabela 12.7**), conforme exigido por um mecanismo de I_a ; mas aquelas de Ru(II) (**Tabela 12.8**) são quase as mesmas para ligantes diferentes, como necessário para um mecanismo I_d . As razões para esta diferença aparente nos mecanismos de substituição não são claras. Ambos os complexos têm um carboxilato livre (o EDTA é pentadentado, com a sexta posição ocupada por

uma molécula de água). As ligações de hidrogênio entre este carboxilato livre e a água ligada podem distorcer suficientemente a forma do complexo Ru(III) abrindo espaço para a entrada do ligante de entrada. Embora ligações de hidrogênio semelhantes possam ser possíveis para o complexo Ru(II), a maior carga negativa pode reduzir a força da ligação Ru—H₂O suficiente para promover um mecanismo *I_d*.

12.4.4 O mecanismo de base conjugada

Acredita-se que alguns casos em que a cinética de segunda ordem sugira um mecanismo associativo prossigam por meio de um **mecanismo de base conjugada**,¹² chamado S_N1BC para substituição de base conjugada nucleofílica unimolecular.¹³ Essas reações dependem dos ligantes *amida*, *amina* (NH₃) ou *aqua* que podem ser deprotonados para formar espécies amido ou hidroxido que posteriormente liberam um ligante dissociativamente. Muitas vezes é o ligante *trans* ao grupo amido ou hidroxido que se dissocia. Complexos octaédricos de Co(III) parecem ser particularmente predispostos a esse mecanismo. O pequeno raio de Co(III) de *spin* baixo pode torná-lo suficientemente ácido de Lewis para estabilizar o intermediário pentacoordenado por meio de interações π .



Globalmente,

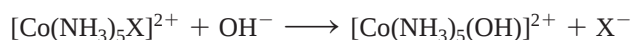


TABELA 12.7 Constantes de velocidade para a substituição de [Ru(III)(EDTA)(H₂O)][−]

Ligante	$k_1 (M^{-1} s^{-1})$	$\Delta H^\ddagger (kJ mol^{-1})$	$\Delta S^\ddagger (J mol^{-1} K^{-1})$
Pirazina	20000 ± 1000	5,7 ± 0,5	−20 ± 3
Isonicotinamida	8300 ± 600	6,6 ± 0,5	−19 ± 3
Piridina	6300 ± 500		
Imidazol	1860 ± 100		
SCN [−]	270 ± 20	8,9 ± 0,5	−18 ± 3
CH ₃ CN	30 ± 7	8,3 ± 0,5	−24 ± 4

Dados de: T. Matsubara, C. Creutz, *Inorg. Chem.*, **1979**, 18, 1956.

TABELA 12.8 Constantes de velocidade para a substituição [Ru(II)(EDTA)(H₂O)]^{2−}

Ligante	$k_1 (M^{-1} s^{-1})$
Isonicotinamida	30 ± 15
CH ₃ CN	13 ± 1
SCN [−]	2,7 ± 0,2

Dados de: T. Matsubara, C. Creutz, *Inorg. Chem.*, **1979**, 18, 1956.

No terceiro passo, é possível adicionar ácidos de Bronsted–Lowry, com exceção da água. Em solução básica, a constante de velocidade é muitas vezes designada k_{OH} , e a constante de equilíbrio para a reação global é K_{OH} .

Outras evidências para o mecanismo de base conjugada incluem:

1. A troca de hidrogênio catalisada por base a partir os grupos *amina* valida o equilíbrio inicial (passo 1).
2. A proporção de isótopos de oxigênio (¹⁸O/¹⁶O) no produto quando uma reação é conduzida em água enriquecida com ¹⁸O é idêntica à proporção inicial do isótopo no solvente (H₂¹⁸O/

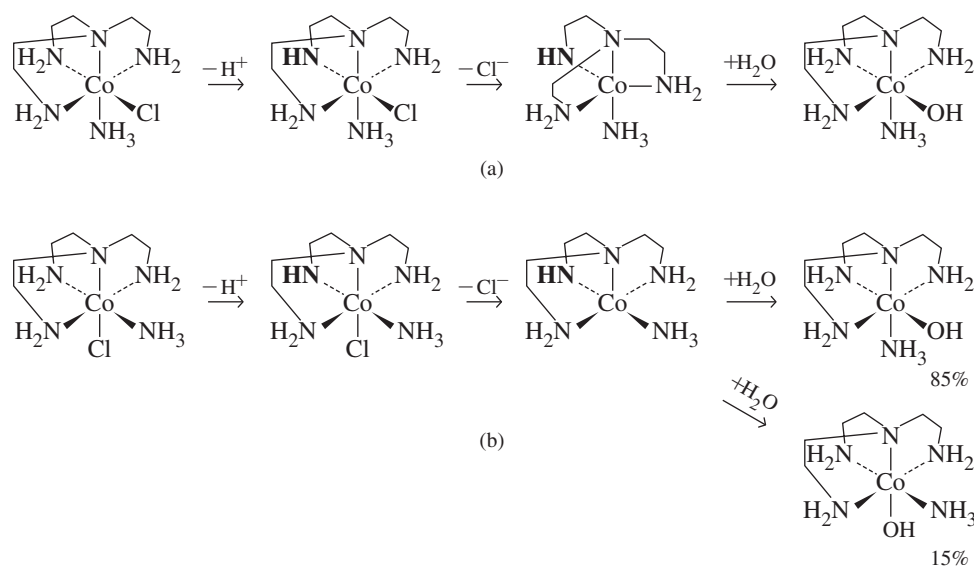


FIGURA 12.6 Hidrólise da base dos isômeros de $[\text{Co}(\text{tren})(\text{NH}_3)\text{Cl}]^{2+}$. (a) Grupo de saída *trans* (Cl^-) para o nitrogênio desprotonado. (b) Grupo de saída *cis* (Cl^-) para o nitrogênio desprotonado.

(Dados de D. A. Buckingham, P. J. Creswell, A. M. Sargeson, *Inorg. Chem.*, **1975**, *14*, 1485.)

H_2^{16}O), independentemente do grupo lábil ($\text{X}^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{NO}_3^-$). Se uma molécula de água de entrada teve uma grande influência sobre o passo determinante da velocidade (um mecanismo associativo), uma proporção maior de ^{18}O deve ser encontrada no produto mais do que no solvente, porque a constante de equilíbrio (K) para a reação $\text{H}_2^{16}\text{O} + ^{18}\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2^{18}\text{O} + ^{16}\text{OH}^-$ é 1,040.

- Os complexos RNH_2 (R = alquila) reagem mais rapidamente do que os complexos NH_3 , possivelmente porque o aglomeramento estérico favorece o intermediário pentacoordenado formado no passo 2. Se a reação teve um mecanismo associativo, o maior volume estérico em torno do metal deveria reduzir a velocidade da reação.
- As constantes de velocidade e as constantes de dissociação para estes complexos com diferentes grupos de saída formam uma relação linear de energia livre (RLEL), em que um gráfico de $\ln k_{\text{OH}}$ versus $\ln K_{\text{OH}}$ é linear. Isso é compatível com a dissociação do ligante como passo determinante da velocidade.

As reações com isômeros $[\text{Co}(\text{tren})(\text{NH}_3)\text{Cl}]^{2+}$ mostram que o átomo de nitrogênio *trans* para o grupo de saída é mais provável de ser deprotonado no mecanismo de base conjugada.¹⁴ A reação na **Figura 12.6(a)** é 10^4 vezes mais rápida do que na **Figura 12.6(b)**. Considera-se que o produto cinético dominante em ambas as reações prossiga por um intermediário trigonal-bipiramidal ou por um estado de transição com o ligante amido no plano trigonal que é, em última análise, *trans* ao ligante hidróxido. A reação na **Figura 12.6** tem uma barreira mais baixa para obter uma geometria trigonal-bipiramidal (com um alargamento apenas leve dos dois ângulos $\text{N}-\text{Co}-\text{N}$ do que a reação de **Figura 12.6(b)**, que exige mais um rearranjo intenso de uma estrutura quadrado-piramidal. A energia de ativação associada à hidrólise do intermediário quadrado-piramidal na **Figura 12.6(b)**, onde o ligante hidróxido iria participar de um orbital ortogonal ao nitrogênio da amida, é suficientemente elevada para que o rearranjo (lento) para uma estrutura trigonal-bipiramidal, seguido por hidrólise ainda seja o caminho mais rápido. Ambas essas rotas são muito mais lentas do que na **Figura 12.6(a)**.

Por que o posicionamento do ligante amida no mesmo plano a ser ocupado pelo ligante de hidróxido *trans* facilitaria esta reação? A maioria dos argumentos especula que ligantes amida, como doadores- σ e $-\pi$ fortes, podem estabilizar melhor o estado de transição do Co(III) para a hidrólise a partir deste sítio de coordenação.¹⁵

Há muito tempo a disponibilidade de hidrogênios amina ionizáveis era considerada um pré-requisito vital para o mecanismo de base conjugada ser operacional. Em 2003, foi relatado um mecanismo único para a hidrólise catalisada por base de complexos penta-aminacobalto(III), tendo todos os doadores aminas terciárias e piridinas.¹⁶ Este mecanismo *pseudoaminado* envolve desprotonação de grupos metileno ligando o carbono α da piridina e o nitrogênio da amina terciária (**Figura 12.7**).

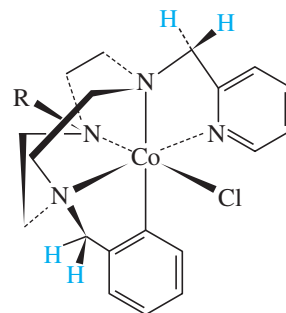
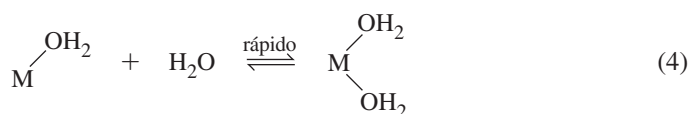
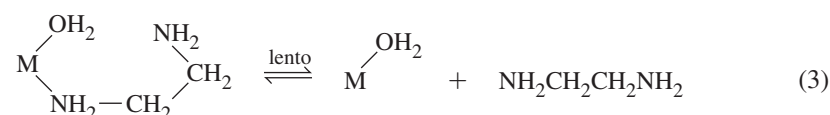
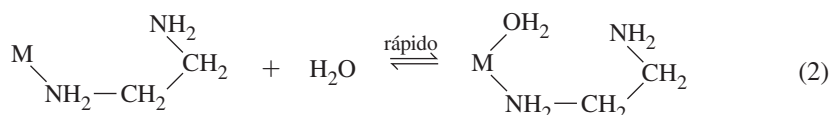
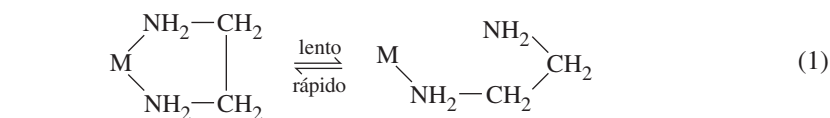


FIGURA 12.7 Acredita-se que a hidrólise catalisada pela base desta classe de complexo penta-aminacobalto(III) prossiga por meio de um mecanismo pseudoaminado pela desprotonação de átomos de hidrogênio azul.

12.4.5 O efeito quelato cinético

O efeito quelato (Seção 10.1.1) faz com que os complexos polidentados sejam termodinamicamente mais estáveis do que seus correspondentes monodentados.¹⁷ A substituição por um ligante quelato é geralmente uma reação mais lenta do que para um ligante monodentado similar. As explicações para este efeito estão centradas em dois fatores. Em primeiro lugar, o ΔH associado com a remoção do primeiro átomo ligado é maior do que para um ligante monodentado relacionado. Se esse átomo realmente se separar do centro de metal, sua barreira cinética para religação subsequente é menor do que para um ligante monodentado relacionado, pois os primeiros permanecem em estreita proximidade com o centro de metal.¹⁸ Considere o esquema geral a seguir:



Espera-se que a primeira dissociação (1) seja mais lenta do que uma dissociação semelhante de amônia, porque o ligante etilenodiamina deve dobrar e girar para mover a amina livre para longe do metal. A reação reversa associada com a primeira dissociação é rápida. De fato, o nitrogênio não coordenado é mantido perto do metal pelo restante do ligante, tornando a religação mais provável. Esse efeito quelato cinético reduz muito as velocidades da reação de aquação.

12.5 Estereoquímica das reações

Os mecanismos dissociativos levam a produtos onde a estereoquímica pode ser a mesma ou diferente daquela do complexo de partida. A **Tabela 12.9** mostra que *cis*-[Co(en)₂L(H₂O)]⁽¹⁺ⁿ⁾⁺ é um produto de hidrólise de *cis*-[Co(en)₂LX]ⁿ⁺ e *trans*-[Co(en)₂LX]ⁿ⁺ em solução ácida. Embora estas reações de aquação com *cis*-[Co(en)₂LX]ⁿ⁺ puro conduzam exclusivamente a produtos *cis*, a retenção da orientação do ligante *trans* em *trans*-[Co(en)₂LX]ⁿ⁺ depende tanto de L quanto de X. O mecanismo de base conjugada é improvável nessas reações. Elas ocorrem em solução ácida.

TABELA 12.9 Estereoquímica da hidrólise ácida de [Co(en)₂LX]ⁿ⁺

[Co(en) ₂ LX] ⁿ⁺ + H ₂ O → [Co(en) ₂ L(H ₂ O)] ⁽¹⁺ⁿ⁾⁺ + X ⁻					
<i>cis</i> -L	X	% de produto <i>cis</i>	<i>trans</i> -L	X	% de produto <i>cis</i>
OH ⁻	Cl ⁻	100	OH ⁻	Cl ⁻	75
OH ⁻	Br ⁻	100	OH ⁻	Br ⁻	73
Br ⁻	Cl ⁻	100	Br ⁻	Cl ⁻	50
Cl ⁻	Cl ⁻	100	Br ⁻	Br ⁻	30
Cl ⁻	Br ⁻	100	Cl ⁻	Cl ⁻	35
N ₃ ⁻	Cl ⁻	100	Cl ⁻	Br ⁻	20
NCS ⁻	Cl ⁻	100	NCS ⁻	Cl ⁻	50-70

Dados de F. Basolo e R. G. Pearson, *Mechanisms of Inorganic Reactions*, 2nd ed., J. Wiley & Sons, New York, 1967, p. 257.

TABELA 12.10 Estereoquímica da substituição de base

$[\text{Co(en)}_2\text{LX}]^{n+} + \text{OH}^- \longrightarrow [\text{Co(en)}_2\text{LOH}]^{n+} + \text{X}^-$						
Δ - <i>cis</i> -L	X	% produto <i>cis</i>		<i>trans</i> -L	X	% produto <i>cis</i>
		Δ	Λ			
OH ⁻	Cl ⁻	61	36	OH ⁻	Cl ⁻	94
NCS ⁻	Cl ⁻	56	24	NCS ⁻	Cl ⁻	76
NH ₃	Br ⁻	59	26	NCS ⁻	Br ⁻	81
NH ₃	Cl ⁻	60	24	NH ₃	Cl ⁻	76
NO ₂ ⁻	Cl ⁻	46	20	NO ₂ ⁻	Cl ⁻	6

Dados de: F. Basolo e R. G. Pearson, *Mechanisms of Inorganic Reactions*, 2nd ed., J. Wiley & Sons, New York, 1967, p. 262.

Na Tabela 12.9, *cis*-[Co(en)₂LX]ⁿ⁺ iniciais são misturas racêmicas de Λ -*cis*-[Co(en)₂LX]ⁿ⁺ e Δ -*cis*-[Co(en)₂LX]ⁿ⁺, e as misturas de produto, embora exclusivamente *cis*, são também racêmicas. Um estudo relacionado (Tabela 12.10) empregou Δ -*cis*-[Co(en)₂LX]ⁿ⁺ oticamente puro para reações com o hidróxido, onde um mecanismo de base conjugada é possível. Esta reação resultou num produto *cis* com racemização parcial da estereoquímica, bem como algum produto *trans* (% *trans* = 100% – % *cis*). Quando o *trans*-[Co(en)₂LX]ⁿ⁺ oticamente inativo é usado, proporções variadas de isômeros *cis* são formadas como misturas racêmicas.

A extensão da inversão da configuração, às vezes, pode ser ajustada alterando-se as condições de reação, como na reação de Λ -*cis*-[Co(en)₂Cl₂]⁺ com hidróxido. No hidróxido diluído (< 0,01 M), o principal produto é Λ -*cis*-[Co(en)₂(OH)₂]⁺, mas no hidróxido > 0,25 M, o produto principal é Δ -*cis*-[Co(en)₂(OH)₂]⁺.¹⁹ O mecanismo de base conjugada é proposto (Figura 12.8), com o hidróxido removendo um próton de um nitrogênio da etilenodiamina, seguido por perda de cloreto *trans* para o ligante amida. Na base mais concentrada, presume-se que pares de íons ([Co(en)₂Cl₂]⁺ · OH⁻) resultem em uma molécula de água (a partir do OH e H⁺ removidos da etilenodiamina), posicionados para adição simples para inversão do centro quiral.²⁰

12.5.1 Substituição em complexos *trans*

Além da possibilidade do mecanismo de base conjugada, a substituição de Y por X em *trans*-[M(LL)₂BX] (LL = um ligante bidentado) pode prosseguir por três vias dissociativas. Se a dissociação de X do reagente deixa um intermediário quadrado-piramidal que adiciona o novo ligante ao sítio vacante, o resultado é a manutenção da configuração e o produto, como o reagente, é *trans* (Figura 12.9(a)). Um intermediário trigonal-bipiramidal com B no plano trigonal leva a uma mistura de *trans* e *cis* (Figura 12.9(b)). O ligante de entrada pode entrar ao longo de qualquer um dos três lados do triângulo, resultando em duas possibilidades de *cis* e uma possibilidade de *trans*. Embora apenas a formação de isômeros Λ -*cis* seja mostrada na Figura 12.9, a formação de isômeros *cis*- Δ é igualmente provável desde que os intermediários Λ e Δ

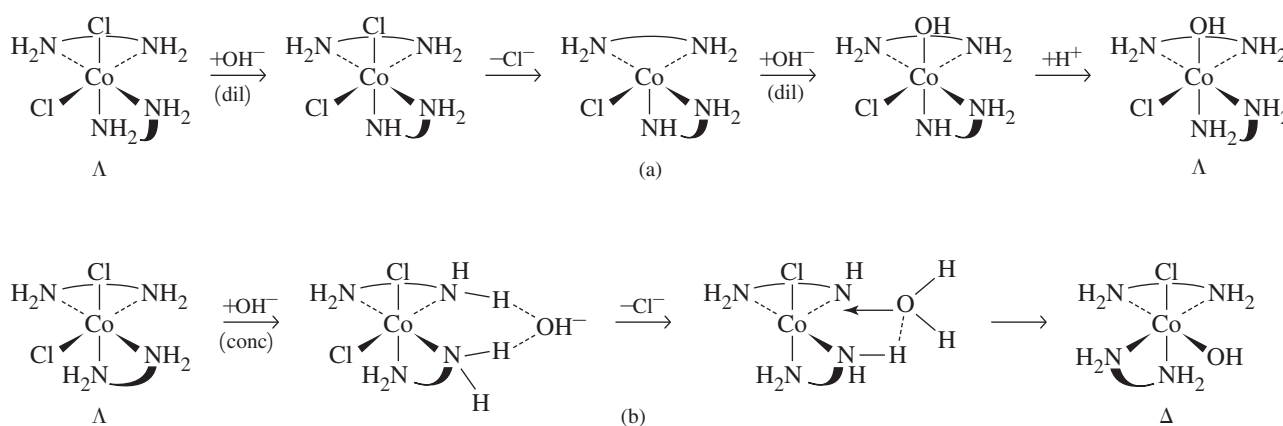
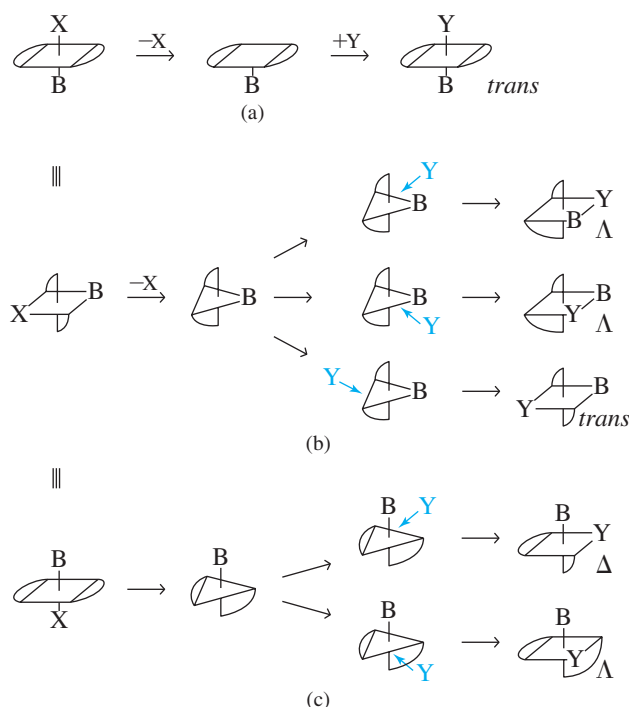


FIGURA 12.8 Mecanismos de hidrólise de base de Λ -*cis*-[Co(en)₂Cl₂]⁺. (a) Manutenção da configuração em hidróxido diluído. (b) Inversão da configuração em hidróxido concentrado.

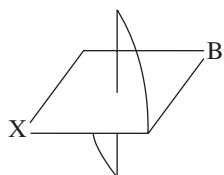
FIGURA 12.9 Mecanismo de dissociação e alterações estereoquímicas para $trans\text{-}[M(LL)_2BX]$. (a) Intermediário quadrado-piramidal (manutenção da configuração). (b) Intermediário trigonal-bipiramidal (embora apenas a formação de isômeros Δ seja mostrada, uma mistura racêmica de isômeros cis é esperada, uma vez que os intermediários Λ e Δ trigonal-bipiramidal são igualmente prováveis à dissociação de X). (c) Intermediário trigonal-bipiramidal menos provável (dois produtos possíveis).



trigonal-bipiramidal sejam igualmente prováveis, em princípio, pela dissociação de X. A partir de uma perspectiva puramente estatística, deve resultar uma mistura racêmica dos isômeros cis . A dissociação para formar uma pirâmide trigonal com B em uma posição axial (Figura 12.9(c)) permite duas posições para ataque por Y, ambas dando produtos cis (o terceiro lado do triângulo é bloqueado por um anel LL). Um intermediário com um B axial é menos provável do que um com um B equatorial, porque um B axial requer mais rearranjo de ligantes (uma mudança de 90° por um nitrogênio e de 30° por outros dois, em contraste com duas mudanças de 30° para o B equatorial) bem como um maior estiramento do anel LL no plano equatorial.

EXERCÍCIO 12.2

Siga o exemplo da Figura 12.9(b) com a estrutura à direita e mostre que os dois primeiros produtos poderiam ser Δ em vez de Λ .



Se o mecanismo da Figura 12.9(b) for eficaz, espera-se que a probabilidade estatística de uma mudança de $trans$ para cis com um reagente $trans\text{-}[M(LL)_2BX]$ seja de dois terços. Este resultado é raramente alcançado. Com $trans\text{-}[Co(en)_2LX]^{n+}$, tanto a aquação ácida (Tabela 12.9, substituição de H_2O por X) quanto as reações de substituição de base (Tabela 12.10, substituição de OH^- por X) resultam em diferentes frações de produtos cis e $trans$, dependendo do ligante retido (B). A fração do produto de substituição de cis hidróxido do $trans\text{-}[Co(en)_2LX]^{n+}$ na Tabela 12.10 varia de 6 a 94%. Conforme observado, espera-se que os isômeros cis produzidos a partir de um reagente aquiral $trans$ sejam uma mistura racêmica de Λ e Δ .

Outro fator que deve ser considerado para explicar a estereoquímica do produto são as velocidades de isomerização dos complexos iniciais (assim como aquelas dos produtos). A Tabela 12.11 cita os dados para a isomerização de $[Co(en)_2(H_2O)X]^{n+}$ e reações de troca de água. Para X = Cl^- , SCN^- e H_2O , a racemização e a isomerização $cis \rightarrow trans$ são quase iguais em termos de velocidade.^x A troca de água é mais rápida do que as outras reações para todos, exceto o complexo hidróxido. A troca simples com solvente não requer nenhuma reorganização de

^x É interessante observar na Tabela 12.11 que a relação entre as constantes de velocidade para as reações $cis \rightarrow trans$ e $trans \rightarrow cis$ fornece as constantes de equilíbrio para essa isomerização de $25^\circ C$. Em todos esses exemplos, o isômero cis é mais estável que o isômero $trans$, com $K_{eq} < 1$ para $cis \rightleftharpoons trans$.

TABELA 12.11 Constantes de velocidade para reações de $[\text{Co(en)}_2(\text{H}_2\text{O})\text{X}]^{n+}$ a 25 °C, k (10^{-5} s^{-1})

X	<i>cis</i> → <i>trans</i>	<i>trans</i> → <i>cis</i>	Racemização	Troca de H_2O
OH^-	200	300	–	160
Cl^-	2,4	7,2	2,4	–
NCS^-	0,0014	0,071	0,022	0,13
H_2O	0,012	0,68	~0,015	1,0
NH_3	< 0,0001	0,002	0,003	0,10

Fonte: dados de M. L. Tobe, in J. H. Ridd, ed., *Studies in Structure and Reactivity*, Methuen, London, 1966, and M. N. Hughes, *J. Chem. Soc., A*, **1967**, 1284.

ligantes, e a alta concentração de água faz deste um processo de pseudoprimeira ordem, onde a velocidade de reação depende essencialmente apenas da concentração de $[\text{Co(en)}_2(\text{H}_2\text{O})\text{X}]^{n+}$, tal como acontece com as reações de isomerização de $[\text{Co(en)}_2(\text{H}_2\text{O})\text{X}]^{n+}$. Para $\text{X} = \text{NH}_3$, tanto a isomerização quanto a racemização *trans* → *cis* são misteriosamente mais rápidas do que a isomerização *cis* → *trans*.

12.5.2 Substituição em complexos *cis*

A substituição em complexos *cis* também pode prosseguir por três intermediários (Figura 12.10). Um intermediário quadrado-piramidal resulta em manutenção da configuração. Se a dissociação de X formar um trigonal-bipiramidal com B no plano trigonal, existem três localizações possíveis para a adição de Y, todas dentro deste plano trigonal. Duas destas resultam em produtos *cis*, com manutenção da configuração e uma em um produto *trans*. A configuração trigonal-bipiramidal menos provável com um B axial, se derivada de um reagente *cis* ou *trans* (note os intermediários idênticos nas Figuras 12.9(c) e 12.10(c)), produz uma mistura racêmica de produtos *cis*.

Um complexo *cis* opticamente ativo pode produzir produtos que mantêm a mesma configuração, converter-se para a geometria *trans* ou criar uma mistura racêmica. Estatisticamente, o produto de substituição de um complexo *cis*- $[\text{M}(\text{LL})_2\text{BX}]$ através de um intermediário de trigonal-bipiramidal deve ser um quinto *trans* se ambos os intermediários forem igualmente prováveis e um terço *trans* se a forma B axial não for formada. Experimentalmente, a aquação de *cis*- $[\text{M}(\text{LL})_2\text{BX}]$ em ácido resulta em 100% de isômero *cis* (Tabela 12.9), indicando um

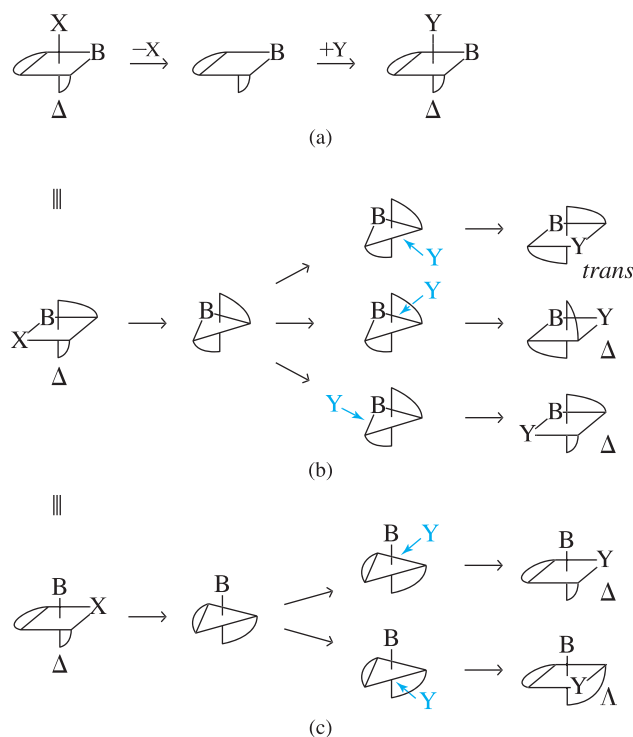


FIGURA 12.10 Mecanismo de dissociação e alterações estereoquímicas para *cis*- $[\text{M}(\text{LL})_2\text{BX}]$. (a) Intermediário quadrado-piramidal (manutenção da configuração). (b) Intermediário trigonal-bipiramidal. (c) Intermediário trigonal-bipiramidal improvável.

estado de transição quadrado-piramidal. A substituição dos complexos *cis* opticamente ativos na base gera produtos variando de 97 a 66% *cis*, com cerca de 2:1 de retenção da configuração Δ (Tabela 12.9). Entre os compostos que conservam sua atividade ótica e isomerismo *cis/trans* na hidrólise temos $[M(en)_2Cl_2]^+$ com $M = Co, Rh$ e Ru .²¹ Como regra geral, os reagentes *cis* geram um percentual relativamente maior de produtos de substituição que mantêm sua configuração *cis*. Os reagentes *trans* muitas vezes produzem uma mistura mais equilibrada de produtos de substituição *cis* e *trans*. A variedade de fatores que interage para dirigir as misturas de produtos requer uma quantidade significativa de dados para que seja possível formular hipóteses mecanísticas.

12.5.3 Isomerização de anéis quelatos

As reações de isomerização de complexos com três ligantes bidentados (por exemplo, de Δ a Λ) podem ocorrer por meio de dissociação inicial de um ponto de fixação. Depois que uma extremidade do anel quelato dissocia-se, o intermediário pentacoordenado resultante pode reorganizar-se antes da refixação da ponta solta. Esse mecanismo é semelhante às reações descritas nas Seções 12.5.1 e 12.5.2. O ligante que se dissocia no primeiro passo é o mesmo adicionado no passo final, depois do rearranjo.

Pseudorrotação

Mecanismos de isomerização envolvendo compostos contendo ligantes quelantes também podem envolver torções. A torção trigonal ou de Bailar requer torção das duas faces triangulares opostas por meio de um estado de transição prismática trigonal para a nova estrutura (Figura 12.11(a)). Em torções tetragonais (Figuras 12.11(b) e 12.11(c)), um anel quelato é mantido estacionário, enquanto os outros dois são torcidos para a nova estrutura. A torção tetragonal na Figura 12.11(b) tem um estado de transição com o anel estacionário perpendicular àqueles sendo torcidos. A segunda torção tetragonal (Figura 12.11(c)) requer a torção dos dois anéis, por meio de um estado de transição com os três anéis paralelos. Tentativas de elucidar qual torção específica é eficaz para um complexo representam um desafio experimental. Um estudo de RMN de quelatos de metal(III) tris(trifluoroacetilacetato) mostra que um mecanismo de torção trigonal não é possível para $M = Al, Ga, In$ e Cr , mas deixa uma possibilidade para Co .²² A estrutura de anéis múltiplos de *cis*- α - $[Co(trien)Cl_2]^+$ permite apenas uma torção trigonal em sua conversão para o isômero β (Figura 12.11(d)).

12.6 Reações de substituição de complexos quadrado-planares

Os produtos de reações de substituição dos complexos quadrado-planares têm a mesma configuração que os reagentes, com substituição do ligante de partida pelo ligante novo. As velocidades variam muito, e compostos diferentes podem ser formados, dependendo dos ligantes de entrada e de partida.

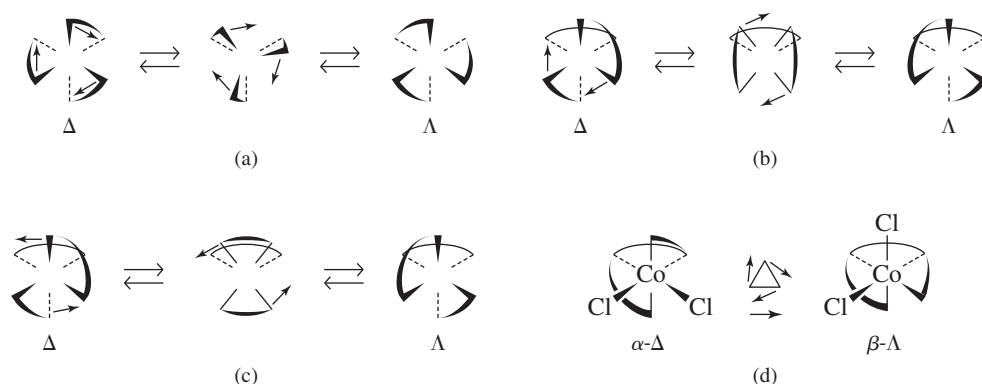


FIGURA 12.11 Mecanismos de torção para isomerização de complexos $[Co(trien)Cl_2]^+$ e $M(LL)_3$. (a) Torção trigonal: a face triangular frontal gira em relação à face triangular posterior. (b) Torção tetragonal com anéis perpendiculares: o anel posterior permanece estacionário enquanto os dois anéis anteriores giram no sentido horário. (c) Torção tetragonal com anéis paralelos: o anel posterior permanece estacionário enquanto os dois anéis anteriores giram no sentido anti-horário. (d) Isomerização α - β de $[Co(trien)Cl_2]^+$: os anéis conectados limitam essa isomerização a uma torção trigonal no sentido horário da face triangular frontal.

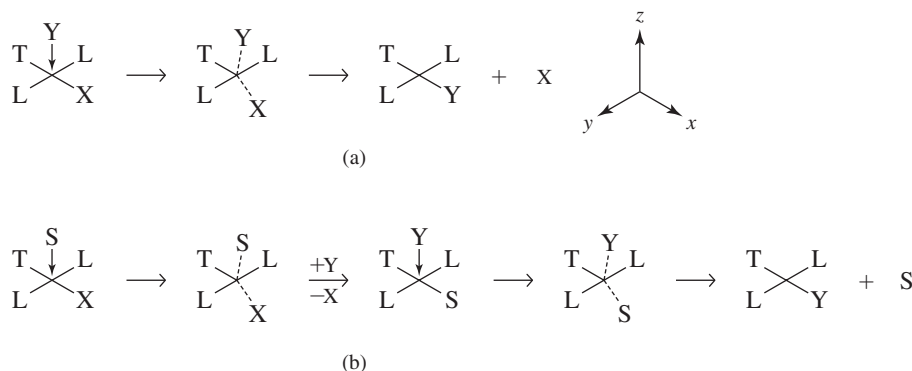
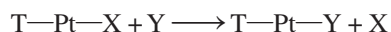


FIGURA 12.12 O mecanismo de troca nas reações quadrado-planares. Substituição direta por Y. (b) Substituição assistida por solvente.

12.6.1 Cinética e estereoquímica das substituições quadrado-planares

Como muitas reações de compostos de platina foram estudadas, usaremos como nosso exemplo inicial a seguinte reação genérica



onde T é o ligante *trans* para o ligante de partida X, e Y é o ligante de entrada. Designaremos o plano da molécula de plano *xy* e o eixo da Pt através de T—Pt—X como eixo *x* (**Figura 12.12**). Os outros dois ligantes, L, serão ignorados no momento.

É geralmente aceito que as reações de complexos quadrado-planares têm caráter associativo significativo. Elas são classificadas como I_a . Dois desses mecanismos são apresentados na Figura 12.12. No mecanismo (a) o ligante de entrada aproxima-se ao longo do eixo *z*. Conforme liga-se a Pt, o complexo reorganiza-se para assumir a forma aproximada de bipirâmide trigonal com Pt, T, X e Y no plano trigonal. Conforme X sai, Y se muda para o plano de T, Pt e dos dois ligantes L. Esta mesma descrição geral irá ser útil se o ligante de entrada ligar-se fortemente à Pt antes da ligação do ligante de partida ser enfraquecida sensivelmente (I_a), ou a ligação com o ligante de partida ser enfraquecido consideravelmente antes que o ligante de entrada forme sua ligação (I_a). O mecanismo assistido por solvente (b) segue o mesmo padrão, mas requer dois passos associativos.

As reações de substituição quadrado-planares são frequentemente descritas pelas leis de velocidade de dois termos

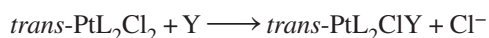
$$\text{Velocidade} = k_1[\text{Cplx}] + k_2[\text{Cplx}][\text{Y}]$$

onde [Cplx] = concentração do complexo reagente e [Y] = concentração do ligante de entrada. Cada termo na lei de velocidade é considerado como sendo derivado de uma via associativa, apesar da diferença de ordem. O termo k_2 se encaixa num mecanismo associativo padrão (a) no qual o ligante de entrada Y e o complexo reagente formam um estado de transição pentacoordenado. A explicação aceita para o termo k_1 é uma reação assistida por solvente (b), com solvente substituindo X no complexo por meio de um estado de transição pentacoordenado similar e, em seguida, sendo substituído por Y. O segundo passo desse mecanismo é presumivelmente mais rápido do que o primeiro, e a concentração do solvente é grande e inalterada (levando para as condições da pseudoprimeira ordem), então a lei de velocidade global para esta via é aproximada como primeira ordem no complexo.

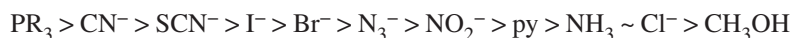
12.6.2 Evidências para reações associativas

As evidências para um intermediário pentacoordenado são fortes, e o estado de transição às vezes pode até ser hexacoordenado, com a ajuda do solvente.²³ O estado de transição com maior energia pode ocorrer tanto durante a formação do intermediário, ou quando o ligante de saída dissocia-se do intermediário.

Esse mecanismo revela um efeito do ligante de entrada. Pt(II) é um ácido fraco, então ligantes fracos reagem mais prontamente com ele. A ordem de reatividade do ligante depende um pouco dos outros ligantes sobre o Pt, mas as constantes de velocidade para



para Y diferente na classificação do metanol como segue (**Tabela 12.12**):



Classificações semelhantes são encontradas para reagentes com ligantes T que não sejam o cloreto. Essas constantes de velocidade variam ao longo de muitas ordens de magnitude, com $k(\text{PPh}_3)/k(\text{CH}_3\text{OH}) = 9 \times 10^8$.

TABELA 12.12 Constantes de velocidade e parâmetros de reatividade nucleofílica para grupos de entrada

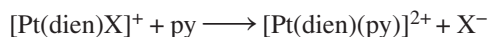
Y	$\text{trans-PtL}_2\text{Cl}_2 + \text{Y} \longrightarrow \text{trans-PtL}_2\text{ClY} + \text{Cl}^-$ $k (10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1})$		η_{Pt}
	$L = \text{py} (s = 1)$	$L = \text{PEt}_3 (s = 1,43)$	
PPh ₃	249000		8,93
SCN ⁻	180	371	5,75
I ⁻	107	236	5,46
Br ⁻	3,7	0,93	4,18
N ₃ ⁻	1,55	0,2	3,58
NO ₂ ⁻	0,68	0,027	3,22
NH ₃	0,47		3,07
Cl ⁻	0,45	0,029	3,04

Dados de U. Belluco, L. Cattalini, F. Basolo, R. G. Pearson, A. Turco, *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, 87, 241; dados de PPh₃ e η_{Pt} de R. G. Pearson, H. Sobel, J. Songstad, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90, 319.

NOTA: s e η_{Pt} são parâmetros de reação nucleofílica explicados no texto.

Como T e Y têm posições semelhantes no estado de transição, estes ligantes têm efeitos similares sobre a velocidade. Este **efeito trans** é discutido na Seção 12.7.

O grupo X que está saindo, a outra espécie no plano trigonal do intermediário pentacoordenado também tem uma influência significativa na velocidade (**Tabela 12.13**).²⁴ A ordem de ligantes X é quase o inverso da apresentada acima, com ligantes duros como Cl⁻, NH₃ e NO₃⁻ saindo relativamente rápido. Ligantes moles com ligação π metal-para-ligante considerável, como CN⁻ e NO₂⁻, saem com relativa lentidão. Por exemplo, na reação



a velocidade aumenta 10⁵ vezes com X = H₂O em comparação com X⁻ = CN⁻ ou NO₂⁻ como o grupo lábil. A ligação π metal-para-ligante para X reduz significativamente a reatividade de complexos platina quadrado-planares no sentido de substituição destes ligantes. As ligações M—X são fortalecidas, como resultado dessa interação π . Além disso, a retroligação π ao X usa os mesmos orbitais que se ligam ao grupo que está entrando no plano trigonal. A extensão do HOMO desde o centro de Pt(II) é reduzida, diminuindo a acessibilidade desse orbital aos nucleófilos que estão entrando. Estes dois efeitos resultam no lento deslocamento de ligantes que participam na ligação π metal-para-ligante, em comparação com ligantes com apenas ligação σ ou capacidade de ligação π metal-ligante.

Bons grupos de saída mostram pouca discriminação entre os grupos que estão entrando. A facilidade de romper a ligação Pt — X tem prioridade sobre a formação da ligação Pt — Y. Para complexos com grupos de saída mais pobres, os outros ligantes ligados a Pt(II) têm um papel significativo em ditar o ritmo das reações de substituição. Os ligantes mais moles PEt₃ e AsEt₃ na esfera de coordenação resultam em uma gama maior de velocidades de reação de substituição com diferentes grupos de entrada Y quando comparados com ligantes dien ou en mais duros. A equação²⁵ usada para avaliar a efetividade como um complexo Pt(II) discrimina entre uma série de nucleófilos de entrada (Y) é

$$\log k_Y = s \eta_{\text{Pt}} + \log k_S$$

Onde

k_Y = constante de velocidade para a reação com Y

k_S = constante de velocidade para a reação com solvente

s = **fator de discriminação nucleofílica** (para o complexo)

η_{Pt} = **constante de reatividade nucleofílica** (para o ligante de entrada)

O fator de discriminação nucleofílica s é definido como 1,00 para *trans*-[Pt(py)₂Cl₂]. Essa escala de nucleofilicidade tem como referência reações de substituição como as descritas na primeira coluna na Tabela 12.12, realizadas em solvente metanol a 30 °C. Os valores de η_{Pt} são encontrados posteriormente com dados cinéticos dessas reações via

$$\eta_{Pt} = \log \left(\frac{k_Y}{k_{CH_3OH}} \right)$$

Os fatores s para [Pt(dien)H₂O]²⁺ duro e *trans*-[Pt(PEt₃)₂Cl₂], mole, encontrados por plotagem do log k_Y versus η_{Pt} são 0,44 e 1,43, respectivamente. Isso significa que as velocidades de reação de substituição variam mais para [Pt(PEt₃)₂Cl₂] à medida que a nucleofilicidade de Y é alterada em relação a *trans*-[Pt(py)₂Cl₂]. Isso é mostrado na Tabela 12.12; as constantes de velocidade para a substituição de SCN⁻ e Cl⁻ variam de acordo com fatores de 400 e 12.800, com *trans*-[Pt(py)₂Cl₂] e [Pt(PEt₃)₂Cl₂], respectivamente. As velocidades da reação de substituição para [Pt(dien)H₂O]²⁺ ($s = 0,44$) variam menos à medida que a nucleofilicidade de Y muda em relação a *trans*-[Pt(py)₂Cl₂] e [Pt(PEt₃)₂Cl₂]. O aumento nas constantes de velocidade corre paralelamente ao aumento em η_{Pt} . Embora essa abordagem funcione bem para complexos Pt(II) (onde prevê, por exemplo, que o cloreto e a amônia, com valores de η_{Pt} quase idênticos, devem envolver-se em reações de substituição, com velocidades semelhantes com um determinado complexo Pt(II) quadrado-planar), deve ser usada com cautela quando aplicada a outros metais.

12.7 O efeito *trans*

Chernyaev²⁶ introduziu o efeito *trans* na química da platina. Em reações de compostos Pt(II) quadrado-planares, os ligantes *trans* para o cloreto são mais facilmente substituídos do que os *trans* de amônia. O cloreto tem um efeito *trans* mais forte do que a amônia. O efeito *trans* permite a formação de compostos isoméricos do Pt (Figura 12.13).

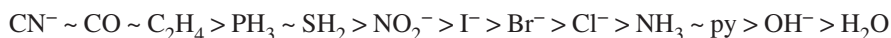
Na reação (a), após a primeira amônia ser substituída, a segunda substituição é *trans* para o primeiro Cl⁻. Na reação (b), a segunda substituição é *trans* para Cl⁻ (a substituição de amônia por cloreto também é possível, resultando na formação do reagente [PtCl₄]²⁻). Os primeiros

TABELA 12.13 Constantes de velocidade para grupos de saída

[Pt(dien)X] ⁺ + py → [Pt(dien)py] ²⁺ + X ⁻ (Velocidade = (k ₁ + k ₂ [py])[Pt(dien)X] ⁺)	
X ⁻	k ₂ (M ⁻¹ s ⁻¹)
NO ₃ ⁻	muito rápido
Cl ⁻	5,3 × 10 ⁻³
Br ⁻	3,5 × 10 ⁻³
I ⁻	1,5 × 10 ⁻³
N ₃ ⁻	1,3 × 10 ⁻⁴
SCN ⁻	4,8 × 10 ⁻⁵
NO ₂ ⁻	3,8 × 10 ⁻⁶
CN ⁻	2,8 × 10 ⁻⁶

Constantes de velocidade calculadas a partir de dados em F. Basolo, H. B. Gray, R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1960**, 82, 4200.

passos nas reações (c) até (f) são as possíveis substituições, com probabilidades quase iguais de substituição de amônia ou piridina. Os segundos passos de (c) até (f) dependem do efeito *trans* do Cl^- . Ambos os passos de (g) e (h) dependem da maior labilidade do cloreto. Por meio de reações tais como estas, podem ser preparados isômeros específicos. Chernyaev preparou uma grande variedade de compostos e estabeleceu a ordem de ligantes com efeito *trans*:



EXERCÍCIO 12.3

Preveja os produtos dessas reações (pode haver mais de um produto, quando houver preferências conflitantes).

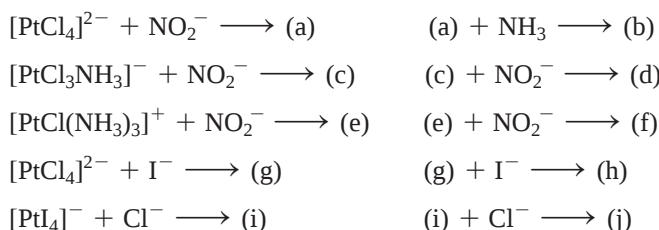
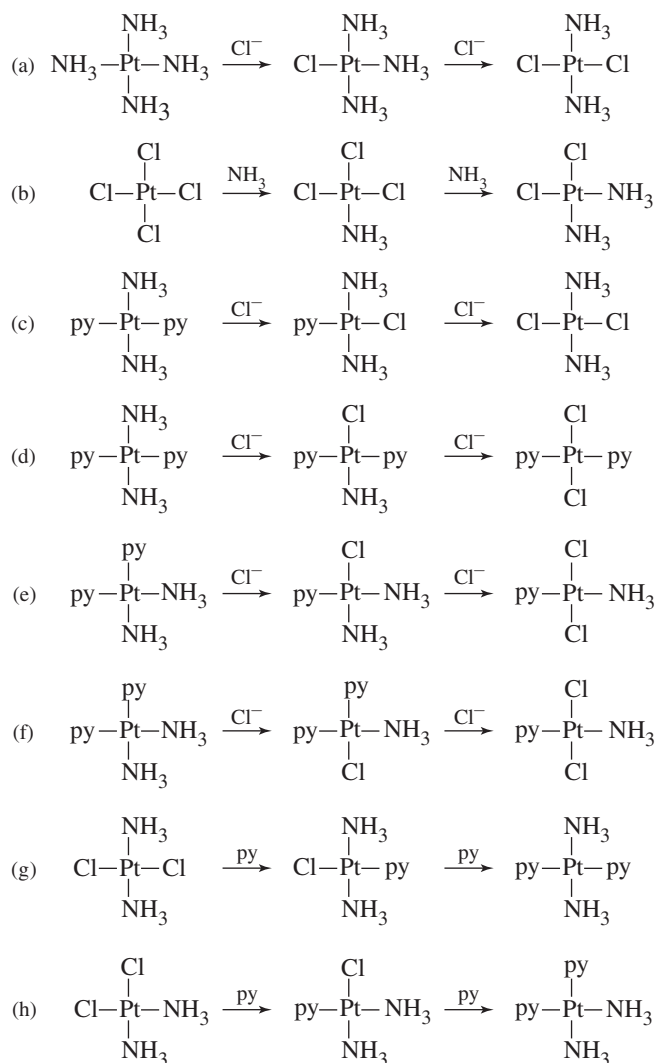


FIGURA 12.13 Estereoquímica e o efeito *trans* nas reações de Pt(II) . As cargas foram omitidas para facilitar o entendimento. De (a) até (f), a primeira substituição pode ser em qualquer posição, com a segunda sendo controlada pelo efeito *trans*. Em (g) e (h), ambas as substituições são controladas pela labilidade do cloreto.



12.7.1 Explicações sobre o efeito *trans*²⁷

Efeitos da ligação σ

O efeito *trans* é explicado por dois fatores, enfraquecimento da ligação Pt—X e estabilização do estado de transição pentacoordenado presumido. Diagramas coordenados da energia pertinente são mostrados na Figura 12.14.

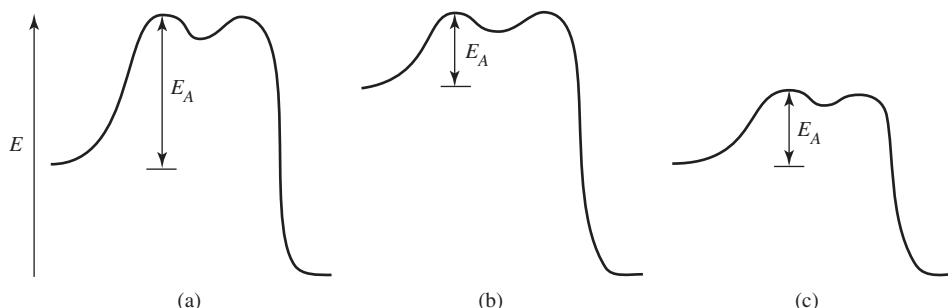


FIGURA 12.14 Energia de ativação e o efeito *trans*. A profundidade da curva de energia para o intermediário e as alturas relativas dos dois máximos variam com a reação específica. (a) Efeito *trans* pobre: estado fundamental baixo, estado de transição alto. (b) Efeito da ligação σ : estado fundamental maior (influência *trans*). (c) Efeito da ligação π : menor estado de transição (efeito *trans*).

A ligação Pt—X é influenciada pela ligação Pt—T, porque ambas usam os orbitais p_x e $d_{x^2-y^2}$ da Pt. Quando a ligação σ Pt—T é forte, ela usa uma maior contribuição destes orbitais e deixa menos para a ligação Pt—X (Figura 12.15). Como resultado, a ligação Pt—X é mais fraca, e seu estado fundamental (orbital de ligação σ) tem mais energia, como na Figura 12.14(b). Neste estado fundamental, o efeito termodinâmico é chamado de **influência *trans***. Contribui para a velocidade da reação, reduzindo a barreira de ativação para romper a ligação Pt—X. A classificação abaixo prevê a ordem para a influência *trans*, com base nas propriedades relativas doadoras- σ dos ligantes:



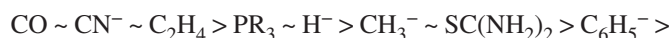
A ordem dada aqui não corresponde exatamente àquela para o efeito *trans*, principalmente para CO e CN^- , que têm efeitos *trans* mais fortes do que o indicado.

Efeitos da ligação π

O fator adicional necessário é a ligação π Pt—T. Quando o ligante T se encaixa em uma interação aceptor- π forte (retroligação) com Pt, a carga é removida da Pt, tornando o centro de metal mais eletrófilo e mais suscetível ao ataque nucleófilo. Este é o pré-requisito para a formação do intermediário pentacoordenado com uma ligação Pt—Y relativamente forte, estabilizando o intermediário. Vale ressaltar que a retroligação- π entre M e T também estabiliza o intermediário por compensar parcialmente o aumento da energia devido ao rompimento da ligação M—X. A energia do estado de transição é reduzida, diminuindo a energia de ativação (Figura 12.14(c)). A ordem de capacidade aceptor- π do ligante é



A lista geral de efeito *trans* é o resultado da combinação dos dois efeitos:



Os ligantes mais altos da série são aceptores- π fortes, seguidos por doadores- σ fortes. Os ligantes na parte inferior da série não têm doadores- σ fortes nem habilidades de aceptores- π . O efeito *trans* pode ser muito grande. As velocidades podem diferir até 10^6 vezes entre complexos com ligantes de efeito *trans* forte e aqueles com ligantes de efeito *trans* fraco.

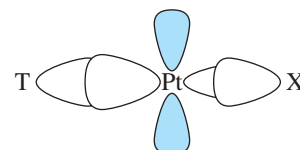


FIGURA 12.15 Efeito da ligação σ . Uma ligação σ forte entre Pt e T enfraquece a ligação Pt—X.

EXERCÍCIO 12.4

É possível preparar isômeros de complexos Pt(II) com quatro ligantes diferentes. Preveja o produtos esperados se 1 mol de $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ reagir sucessivamente com os seguintes reagentes (por exemplo, o produto da reação **a** é usado na reação **b**):

- 2 mols de amônia
- 2 mols de piridina (ver Reações **g** e **h** na Figura 12.13)
- 2 mols de cloreto
- 1 mol de nitrito, NO_2^-

12.8 Reações de oxirredução

As reações de oxirredução de complexos de metais de transição envolvem transferência de elétrons de um complexo para outro. As duas moléculas podem ser ligadas por um ligante comum através do qual o elétron é transferido (reação de esfera interna), ou a troca pode ocorrer entre duas esferas de coordenação separadas (reação de esfera externa). As velocidades de transferência de elétrons dependem da velocidade de substituição do ligante com os reagentes, o equilíbrio das energias dos orbitais reagentes, a solvatação dos reagentes e a natureza dos ligantes. Essas reações foram estudadas por análise química dos produtos, espectrofotometria de “*stopped flow*” e pelo uso de isótopos radioativos e marcadores estáveis.²⁸

12.8.1 Reações de esfera interna e de esfera externa

Quando os ligantes de ambos os reagentes se unem firmemente, a reação prossegue por transferência de elétrons da esfera externa, sem mudança nas esferas de coordenação. Exemplos clássicos são fornecidos na **Tabela 12.14**.

As constantes de velocidade mostram grandes diferenças, já que dependem da capacidade dos elétrons de formarem um túnel através dos ligantes. Esta é uma propriedade da mecânica quântica, na qual os elétrons podem passar por barreiras potenciais que são muito elevadas para permitir a transferência normal. Os ligantes com orbitais π ou p que podem ser usados na ligação fornecem boas vias para a tunelamento. Ligantes como o NH_3 , sem pares extras não ligantes e baixos caracteres orbitais antiligantes, não fornecem vias de tunelamento.

Em reações de esfera externa, a principal variação na transferência de elétrons é a distância de ligação metal-ligante. Um estado de oxidação do metal com mais energia leva a ligações σ mais curtas, com a extensão da variação dependendo da estrutura eletrônica. As variações na

TABELA 12.14 Constantes de velocidade para reações de transferência de elétrons de esfera externa

Oxidante	Redutores	
	$[\text{Cr}(\text{bipy})_3]^{2+}$	$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NH}_3)]^{3+}$	$6,9 \times 10^2$	$1,1 \times 10^{-2}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{F})]^{2+}$	$1,8 \times 10^3$	
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{OH})]^{2+}$	3×10^4	4×10^{-2}
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_3)]^{2+}$		$3,4 \times 10^1$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$	5×10^4	3,0
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{Cl})]^{2+}$	8×10^5	$2,6 \times 10^2$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{Br})]^{2+}$	5×10^6	$1,6 \times 10^3$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{I})]^{2+}$		$6,7 \times 10^3$

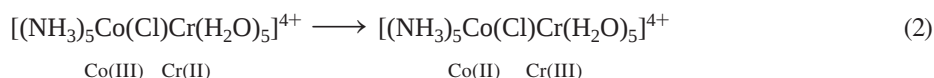
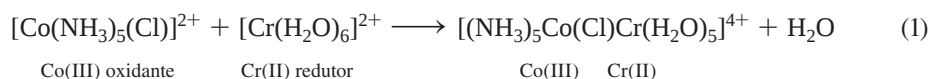
Dados de $[\text{Cr}(\text{bipy})_3]^{2+}$ de J. P. Candlin, J. Halpern, D. L. Trimm, *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, 86, 1019. Dados de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ de J. F. Endicott, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, 86, 1686.

NOTA: ^aConstantes de velocidade de segunda ordem em $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ a 25 °C.

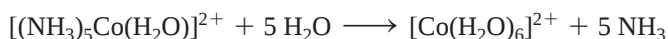
distância de ligação são maiores, quando os elétrons e_g estão envolvidos, como a mudança de Co(II) de *spin* alto ($t_{2g}^5 e_g^2$) para Co(III) de *spin* baixo (t_{2g}^6). A remoção de elétrons a partir destes orbitais antiligantes e_g resulta em menores distâncias de ligação metal-ligante. Outra perspectiva em compostos de coordenação, funcionando como agentes de oxidação de esfera externa, é que Δ_o diminui com a redução do estado de oxidação do metal. Isso pode ser acompanhado por uma mudança de um estado fundamental de *spin* alto para um estado de *spin* baixo. Uma forma de avaliar a diferença de energia entre um agente oxidante de esfera externa e seu produto reduzido é fazer uma comparação dos valores EECL. A diferença de EECL entre $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ de *spin* baixo e $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ de *spin* baixo é 39240 cm^{-1} enquanto a diferença correspondente entre $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ de *spin* alto e $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ de *spin* baixo é 33480 cm^{-1} (ver Problema 10.18). Os ligantes amônia de campo mais forte tornam a perda em EECL associada com a redução de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ maior do que para $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. Esse é um fator que faz com que $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ seja um agente oxidante mais forte do que $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$.



As reações de esfera interna usam o fenômeno de tunelamento com um ligante como canal. Estas reações processam-se em três etapas: (1) uma reação de substituição que torna o oxidante e o redutor ligados por uma ponte de ligante; (2) a transferência de elétrons, frequentemente acompanhada de transferência do ligante; e (3) separação dos produtos: ²⁹



Estes são seguidos pela formação de $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ porque Co(II) é lábil:



Essa transferência de cloreto para o cromo foi estabelecida experimentalmente. Os produtos podem ser separados por técnicas de troca iônica, e os complexos Cr(III) são inertes. O isolado Cr(III) aparece exclusivamente como $[(\text{Cl})\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$. Para mostrar que a transferência de cloreto de um composto de coordenação para $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ é viável para promover a transferência de elétrons da esfera interna, a reação de troca $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}/[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$ Cr(II)/Cr(III), que resulta em ausência de mudança final, foi estudada usando ⁵¹Cr radioativo.³⁰ Todo o cloreto transferido nesta reação vem do $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$, sem nenhum entrando na esfera de coordenação de Cr(II), mesmo quando Cl^- em excesso está presente na solução.

A escolha entre os mecanismos de esfera interna e externa é difícil de determinar. Na Tabela 12.14, o mecanismo de esfera externa é imposto pelo agente redutor. $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ é uma espécie inerte e não permite a formação de uma espécie de ponte. Embora $[\text{Cr}(\text{bipi})_3]^{2+}$ seja formalmente lábil, o efeito quelato pode predispor este complexo a um mecanismo de esfera externa. Os sistemas π deslocalizados de ligantes bipi de $[\text{Cr}(\text{bipi})_3]^{2+}$ podem diminuir a barreira para a transferência de elétrons da esfera externa, em relação a $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. TCML em $[\text{Cr}(\text{bipi})_3]^{2+}$ pode facilitar a transferência de elétrons.

O oxidante também pode ditar um mecanismo de esfera externa. Na Tabela 12.15, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ e $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ participam da transferência de elétrons da esfera externa. Seus ligantes não têm pares isolados acessíveis com os quais formam ligações em ponte com o redutor. Os mecanismos de transferência de elétrons para as outras reações são menos certos, embora se presuma que Cr^{2+} (*aq*) lábil reaja por mecanismos de esfera interna quando a ponte é possível.

A faixa de constantes de velocidade com V^{2+} é muito menor com estes oxidantes do que para Cr^{2+} . Uma vez que os ligantes do oxidante têm um menor impacto sobre a taxa de transferência

TABELA 12.15 Constantes de velocidade para redutores *aqua*^a

	Cr ²⁺	Eu ²⁺	V ²⁺
[Co(en) ₃] ³⁺	$\sim 2 \times 10^{-5}$	$\sim 5 \times 10^{-3}$	$\sim 2 \times 10^{-4}$
[Co(NH ₃) ₆] ³⁺	$8,9 \times 10^{-5}$	2×10^{-2}	$3,7 \times 10^{-2}$
[Co(NH ₃) ₅ (H ₂ O)] ³⁺	5×10^{-1}	$1,5 \times 10^{-1}$	$\sim 5 \times 10^{-1}$
[Co(NH ₃) ₅ (HO ₃)] ²⁺	$\sim 9 \times 10^{-1}$	$\sim 1 \times 10^2$	
[Co(NH ₃) ₅ (Cl)] ²⁺	6×10^5	$3,9 \times 10^2$	~ 5
[Co(NH ₃) ₅ (Br)] ²⁺	$1,4 \times 10^6$	$2,5 \times 10^2$	$2,5 \times 10^1$
[Co(NH ₃) ₅ (I)] ²⁺	3×10^6	$1,2 \times 10^2$	$1,2 \times 10^2$

Dados de J. P. Candlin, J. Halpern, D. L. Trimm, *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, 86, 1019; dados para as reações Cr²⁺ com complexos haleto de J. P. Candlin, J. Halpern, *Inorg. Chem.*, **1965**, 4, 756; dados para as reações de [Co(NH₃)₆]³⁺ com Cr²⁺ e V²⁺ de A. Zwickel, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, 83, 793.

NOTA: ^aConstantes de velocidade em M⁻¹ s⁻¹.

de elétrons com V²⁺ em comparação com Cr²⁺, um mecanismo de esfera externa é mais provável com V²⁺. É interessante que as constantes de velocidade para redução de [Co(NH₃)₅(Br)]²⁺ por [Cr(bipy)₃]²⁺ (Tabela 12.14) e [Cr(H₂O)₆]²⁺ (Tabela 12.15), respectivamente, são muito semelhantes. Essas reações de transferência de elétrons podem prosseguir por mecanismos de esfera externa. As constantes de velocidade com [Co(NH₃)₅(H₂O)]³⁺ e esses redutores Cr(II) variam por um fator de 100000.

Eu²⁺ (*aq*) é um caso incomum, porque a taxa de transferência de elétrons *diminui* de [Co(NH₃)₅(Cl)]²⁺ para [Co(NH₃)₅(I)]²⁺. Foi levantada a hipótese que a estabilidade termodinâmica da espécie EuX⁺ aumenta à medida que o haleto diminui de tamanho, com velocidades mais lentas e estabilidades menores à medida que descemos a série. Por causa da menor escala das constantes de velocidade, as reações com Eu²⁺ são geralmente classificadas como de esfera externa.

Quando [Co(CN)₅]³⁻ reage com oxidantes Co(III) ([Co(NH₃)₅X]²⁺) com ligantes de haleto como candidatos à ponte, o produto é [Co(CN)₅X]³⁻, a evidência que aponta para um mecanismo de esfera interna. As constantes de velocidade para estas reações são dadas na **Tabela 12.16**. Surpreendentemente, a reação com [Co(NH₃)₆]³⁺ tem uma constante de velocidade semelhante, mesmo se a transferência deste elétron provavelmente prosseguir por um mecanismo de esfera externa porque a amônia não pode fazer pontes. As reações com tiocianato ou nitrito como grupos pontes mostram comportamento interessante. O [(NH₃)₅Co(NCS)]²⁺ com pontes de N reage pela formação de pontes através da extremidade livre do S do ligante. De forma semelhante, um intermediário transitório de pontes de O é detectado³¹ em reações de [(NH₃)₅Co(NO₂)]²⁺ com [Co(CN)₅]³⁻.

TABELA 12.16 Constantes de velocidade para reações com [Co(CN)₅]³⁻

Oxidante	k (M ⁻¹ s ⁻¹)
[Co(NH ₃) ₅ (F)] ²⁺	$1,8 \times 10^3$
[Co(NH ₃) ₅ (OH)] ²⁺	$9,3 \times 10^4$
[Co(NH ₃) ₅ (NH ₃)] ³⁺	8×10^4 ^a
[Co(NH ₃) ₅ (NCS)] ²⁺	$1,1 \times 10^6$
[Co(NH ₃) ₅ (N ₃)] ²⁺	$1,6 \times 10^6$
[Co(NH ₃) ₅ (Cl)] ²⁺	$\sim 5 \times 10^7$

Dados de J. P. Candlin, J. Halpern, S. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 2517.

^aMecanismo de esfera externa causado pelo oxidante. Complexos com outros grupos de ponte potenciais (PO₄³⁻, SO₄²⁻, CO₃²⁻ e vários ácidos carboxílicos) também reagem por meio de um mecanismo de esfera externa, com constantes que variam de 5×10^2 a 4×10^4 .

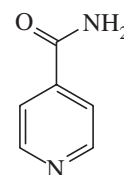
TABELA 12.17 Redutibilidade do ligante e transferência de elétrons

Constantes de velocidade para a reação $[(\text{NH}_3)_5\text{CoL}]^{2+} + [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \longrightarrow \text{Co}^{2+} + 5 \text{NH}_3 + [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{L}]^{2+} + \text{H}_2\text{O}$		
<i>L</i>	$k_2 \text{ (M}^{-1} \text{s}^{-1}\text{)}$	Comentários
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(=\text{O})\text{O}^-$	0,15	O benzoato é difícil de reduzir
$\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{O}^-$	0,34	O acetato é difícil de reduzir
$\text{CH}_3\text{NC}_5\text{H}_4\text{C}(=\text{O})\text{O}^-$	1,3	4-carboxi-N-metilpiridina é mais redutível
$\text{O}=\text{CHC}(=\text{O})\text{O}^-$	3,1	O glioxilato é fácil de reduzir
$\text{HOCH}_2\text{C}(=\text{O})\text{O}^-$	7×10^3	O glicolato é muito fácil de reduzir

Dados de H. Taube, *Electron Transfer Reactions of Complex Ions in Solution*, Academic Press, New York, 1970, pp. 64–66.

Os ligantes que são mais fáceis de reduzir podem resultar em complexos que sejam mais rapidamente reduzidos.³² Uma comparação útil é entre os agentes oxidantes $[(\text{NH}_3)_5\text{CoL}]^{2+}$, onde *L* é o benzoato (difícil de reduzir) e 4-carboxi-N-metilpiridina (mais fácil de reduzir). As constantes de velocidade para a redução destes dois complexos por $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ diferem em até dez vezes, embora ambos tenham estruturas e estados de transição semelhantes (Tabela 12.17). Ambas as reações apresentam mecanismos de esfera interna, com a formação de uma ponte carboxilato, e ponte Cr(II) através do oxigênio *L* carbonila. A diferença nas velocidades reflete as velocidades de transferência de elétrons. A Tabela 12.17 amplia os dados para os ligantes *L* glioxilato e glicolato, que são mais facilmente reduzidos do que a 4-carboxi-N-metilpiridina. A transferência de elétrons através de ligantes em ponte é mais rápida quando os ligantes são mais facilmente reduzidos.

Alguns ligantes são funcionalizados para permitir que os redutores se liguem a um sítio remoto na sequência da transferência de elétrons. Por exemplo, isonicotinamida (amida do ácido 4-piridina carboxílico) ligada através do nitrogênio da piridina pode reagir com Cr^{2+} através do oxigênio do ligante carbonila. O resultado é um ligante em ponte e um elétron que se move do centro de Cr(II) para o outro metal. A Tabela 12.18 fornece as constantes de velocidade para os oxidantes com metais diferentes. As constantes de velocidade para o cobalto pentaamina ($17,6 \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$) e os complexos de cromo penta-aqua ($1,8 \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$) estão muito mais próximos do que o habitual. A velocidade para compostos Co com outros ligantes em ponte é frequentemente até 10^5 mais rápida do que a velocidade para os compostos de Cr correspondentes, por causa do maior poder oxidante de Co(III).^{XI} Com esses compostos de isonicotinamida, a taxa global parece depender mais da velocidade de transferência de elétrons de Cr^{2+} através do ligante em ponte, e a isonicotinamida prontamente redutível torna as velocidades das duas reações quase iguais. A velocidade muito mais rápida encontrada para o rutênio pentaamin foi explicada como o resultado da transferência de um elétron através do sistema π do ligante para os níveis t_{2g} de Ru(III). Ru(III) de *spin* baixo tem uma vacância no nível t_{2g} . Uma transferência de elétrons semelhante para Co(III) ou Cr(III) coloca o elétron de entrada nos níveis e_g , que tem simetria σ .³³



isonicotinamida

^{XI} Como um exemplo familiar, o potencial de redução padrão (E°) para $\text{Co}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Co}^{2+}(\text{aq})$ é igual a 1,808 volts, enquanto o de $\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Cr}^{2+}(\text{aq})$ é apenas – 0,41 volts.

TABELA 12.18 Constantes de velocidade para a redução de isonicotinamida Complexos (Amida de 4-piridina ácido carboxílico) por $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

Oxidante	$k_2 \text{ (M}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)}$
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ (\text{NH}_2\text{C} - \text{C}_5\text{H}_4\text{N})\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5 \end{array}^{3+}$	1,8
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ (\text{NH}_2\text{C} - \text{C}_5\text{H}_4\text{N})\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \end{array}^{3+}$	17,6
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ (\text{NH}_2\text{C} - \text{C}_5\text{H}_4\text{N})\text{Ru}(\text{NH}_3)_5 \end{array}^{3+}$	5×10^5

Dados de: H. Taube, *Electron Transfer Reactions of Complex Ions in Solution*, Academic Press, New York, 1970, pp. 66–68.

12.8.2 Condições para altos e baixos números de oxidação

A estabilidade geral dos complexos com diferentes cargas sobre o íon metálico depende da EECL, da ligação metal-ligante e das propriedades redox dos ligantes. O caráter duro e mole dos ligantes também exerce um efeito. Todos os números de oxidação muito altos para os metais de transição são encontrados em combinação com ligantes duros, como o fluoreto e o óxido. Exemplos incluem MnO_4^- , CrO_4^{2-} e FeO_4^{2-} com óxido e RuF_5 , PtF_6 e OsF_6 com flúor. Os estados de oxidação mais baixos são encontrados com ligantes moles. Os metais zero valentes extremamente macios são frequentemente encontrados em complexos com ligantes de carbonila; $\text{V}(\text{CO})_6$, $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ e $\text{Ni}(\text{CO})_4$ são exemplos (Capítulo 13).

As reações de complexos de cobre mostram estes efeitos de ligante. A **Tabela 12.19** mostra algumas dessas reações e seus potenciais de eletrodo. Se as reações dos aquo $\text{Cu}(\text{II})$ e $\text{Cu}(\text{I})$ são tomadas como base para comparação, pode ser visto que $\text{Cu}(\text{II})$ em complexos com o ligante amônia duro reduz o potencial, estabilizando o maior estado de oxidação de $\text{Cu}(\text{II})$, em comparação com $\text{Cu}(\text{I})$ ou $\text{Cu}(\text{I})$. Por outro lado, o ligante cianeto mole estabiliza seu complexo $\text{Cu}(\text{I})$ e facilita a redução do $\text{Cu}(\text{II})$. Os casos de haletos são complicados pela precipitação, mas ainda assim mostram os efeitos. O ligante mole iodeto torna $\text{Cu}(\text{I})$ mais estável do que o cloreto mais

TABELA 12.19 Potenciais de eletrodo de espécies de cobalto e cobre em solução aquosa

Reações de $\text{Cu}(\text{II})$ – $\text{Cu}(\text{I})$	$E^\circ \text{ (V)}$
$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{CN}^- + e^- \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$	+1,103
$\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- + e^- \rightleftharpoons \text{CuI}(s)$	+0,86
$\text{Cu}^{2+} + \text{Cl}^- + e^- \rightleftharpoons \text{CuCl}(s)$	+0,538
$\text{Cu}^{2+} + e^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+$	+0,153
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + e^- \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+ + 2 \text{NH}_3$	–0,01
Reações de $\text{Cu}(\text{II})$ – $\text{Cu}(\text{I})$	$E^\circ \text{ (V)}$
$\text{Cu}^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Cu}(s)$	+ 0,337
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Cu}(s) + 4 \text{NH}_3$	– 0,05
Reações de $\text{Co}(\text{III})$ – $\text{Co}(\text{II})$	$E^\circ \text{ (V)}$
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + e^- \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	+1,808
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} + e^- \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	+0,108
$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-} + e^- \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$	–0,83

Dados de T. Moeller, *Inorganic Chemistry*, Wiley InterScience, New York, 1982, p. 742.

duro. A Tabela 12.19 ilustra drasticamente quanto a capacidade de oxidação de um íon metálico pode ser ajustado pela coordenação dos ligantes.

Às vezes, uma grande variedade de ligantes pode estabilizar cineticamente íons que normalmente seriam potentes agentes oxidantes. Um exemplo notável é o par Co(III)–Co(II). O íon hidratado $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ é um agente oxidante muito forte, reagindo prontamente com água para formar oxigênio e Co(II). No entanto, quando coordenados com qualquer ligante diferente de água ou flúor, Co(III) é cineticamente estável e significativamente mais estável termodinamicamente. A oxidação de um complexo Co(II) para um complexo de Co(III) geralmente resulta em uma mudança da configuração de Co(II) de *spin* alto $t_{2g}^5 e_g^2$ para a configuração de Co(III) de *spin* baixo t_{2g}^6 , acompanhado por um aumento significativo na EECL com quase todos os campos ligantes ($-\frac{8}{5} D_o$). Isso contribui para a estabilidade de muitos complexos de Co(III), tornando muitos deles agentes oxidantes mais fracos do que o esperado. Os potenciais de redução (Tabela 12.19) para Co(III)–Co(II) com diferentes ligantes estão na ordem $\text{H}_2\text{O} > \text{NH}_3 > \text{CN}^-$; à medida que D_o aumenta, diminui a força oxidante do complexo Co(III). Neste caso, o efeito EECL é suficientemente importante para superar o efeito de estabilização dos ligantes mais moles nos estados de oxidação mais baixos, demonstrados pelas reduções Cu(II)/Cu(I). Como CN^- é o ligante mais mole nesta série, seria previsto que ele estabilizaria melhor Co(II). Seria esperado que $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ seria o oxidante mais forte, unicamente com base nas características de duros e moles.

12.9 Reações de ligantes coordenados

A coordenação do metal altera suficientemente as propriedades de ligante para tornar possíveis as reações com ligantes que (a) poderiam não acontecer com o ligante não ligado ou (b) poderiam ocorrer sem o metal, mas muito mais lentamente. As reações com ligantes coordenados são um aspecto vital da química organometálica (Capítulo 14). Descreveremos alguns exemplos destas reações na química de coordenação.

Os químicos orgânicos vêm utilizando compostos inorgânicos como reagentes. Ácidos de Lewis como AlCl_3 , FeCl_3 , SnCl_4 , ZnCl_2 e SbCl_5 são usados nas substituições eletrofílicas de Friedel-Crafts. Os complexos lábeis formados por haletos de acila ou alquila e estes ácidos de Lewis criam átomos de carbono carregados positivamente que reagem prontamente com compostos aromáticos. As reações são geralmente as mesmas que ocorrem sem os sais metálicos, mas estes ácidos de Lewis aumentam a velocidade das reações.

12.9.1 Hidrólise de ésteres, amidas e peptídeos

Peptídeos, amidas e ésteres aminoácidos podem ser hidrolisados em solução básica, e íons metálicos (Cu(II), Co(II), Ni(II), Mn(II), Ca(II) e Mg(II) e outros) aumentam a velocidade destas reações. O mecanismo incerto é uma coordenação bidentada do grupo α -amino e a carbonila, ou apenas através da amina. As velocidades destas reações muitas vezes apresentam dependência complicada da temperatura e a dedução do mecanismo torna-se difícil.³⁴

Os complexos Co(III) promovem reações semelhantes. Quando quatro das seis posições octaédricas são ocupadas por ligantes amina, e duas posições *cis* estão disponíveis para a substituição do ligante, estas reações de hidrólise podem ser examinadas em detalhe. Estes compostos geralmente catalisam a hidrólise dos aminoácidos N-terminal dos peptídeos. O aminoácido que é removido permanece ligado ao metal. As reações aparentemente prosseguem pela coordenação da amina livre com o cobalto, seguida pela coordenação da carbonila com o cobalto e subsequente reação com OH^- ou H_2O (via 1 na Figura 12.16) ou reação do carbono da carbonila com o hidróxido coordenado (via 2)³⁵ Consequentemente, o aminoácido N-terminal é removido do peptídeo e deixado como parte do cobalto complexo no qual o nitrogênio α -amino e o oxigênio da carbonila são ligados ao cobalto. Ésteres e amidas são hidrolisadas pelo mesmo mecanismo, com a importância relativa das duas vias dependentes dos compostos específicos utilizados. Outros compostos como ésteres fosfatos, pirofosfatos e amidas do ácido fosfórico são hidrolisados em reações semelhantes.

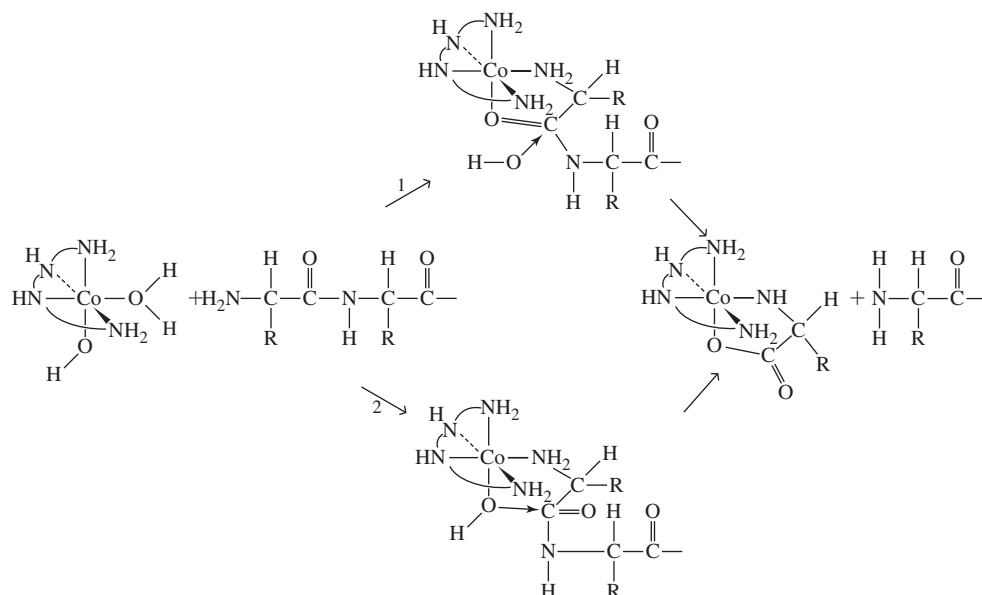


FIGURA 12.16 Hidrólise de peptídeo por $[\text{Co}(\text{trien})(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})]^{2+}$.

12.9.2 Reações modelo

Reações modelo são aquelas em que a formação de um complexo coloca os ligantes na geometria correta para a reação. Uma das primeiras foi para a formação de ftalocianinas (Figura 12.17). O estudo desta química começou em 1928, após a descoberta de uma impureza azul no ftalimida preparada pela reação do anidrido ftálico com amônia em um recipiente esmaltado. Foi descoberto mais tarde que esta impureza era um complexo ftalocianina de ferro, criado a partir do ferro liberado para a mistura através de um arranhão na superfície esmaltada. Uma reação similar ocorre com o cobre. Os intermediários isolados desta reação são mostrados na Figura 12.17. O ácido ftálico e a amônia formam primeiro ftalimida, então 1-ceto-3-iminoisindolona e em seguida 1-amino-3-iminoisindolenina. Então a reação de ciclização ocorre provavelmente com a ajuda do íon metálico, que mantém os reagentes quelatos em posição. Isso é confirmado pela falta de ciclização na ausência dos metais.³⁶ A característica essencial destas reações é a formação do composto cíclico pela coordenação a um íon metálico.

Reações semelhantes foram amplamente utilizadas na formação de compostos macrocíclicos. Complexos de base Schiff ou imina ($\text{R}_1\text{N}=\text{CHR}_2$) foram bastante estudados. Neste caso,

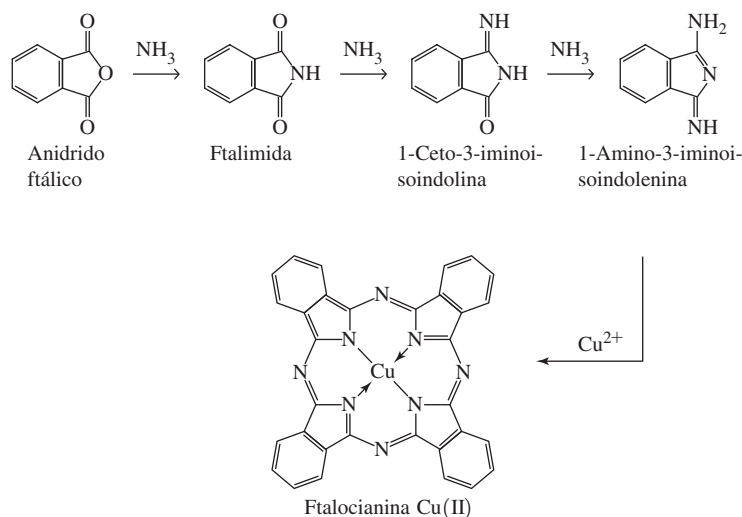


FIGURA 12.17 Síntese de ftalocianina.

os compostos podem ser formados sem complexação, mas a reação é muito mais rápida na presença de íons metálicos (**Figura 12.18**). Na ausência do complexo de Ni(II), benzotiazolina é favorecido na etapa final, em vez da imina. Muito pouca base de Schiff está presente no estado de equilíbrio.

Uma característica importante das reações modelo é que a formação do complexo traz os reagentes em estreita proximidade com a orientação adequada para a reação. A complexação também altera a estrutura eletrônica para promover a reação. Ambas as características são importantes em todas as reações do ligante coordenado, mas o fator de orientação é mais evidente, porque o produto final tem uma estrutura determinada pela geometria de coordenação. As reações modelo vêm sendo revistas.³⁷

12.9.3 Substituição eletrófila

Sabe-se que os complexos de acetilacetona sofrem uma grande variedade de reações semelhantes às substituições eletrófilas aromáticas. Bromação, nitração e reações similares foram estudadas.³⁹ Em todos os casos, a coordenação força o ligante a uma forma enol e promove a reação no carbono do centro, evitando a reação nos oxigênios e concentrando a carga negativa no carbono central do ligante de acetilacetonato. A **Figura 12.19** mostra as reações e um mecanismo possível.

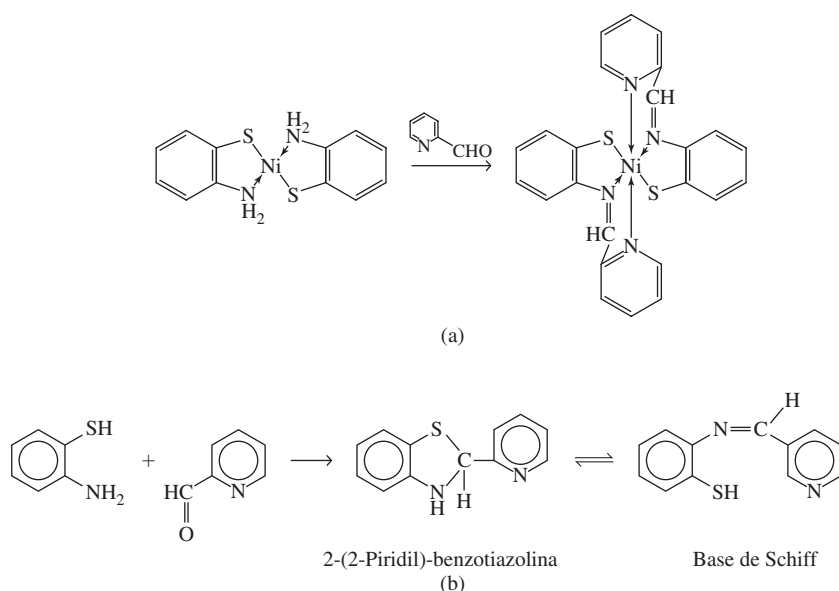


FIGURA 12.18 Reação modelo de base de Schiff. (a) O complexo Ni(II)-*o*-aminiofenol reage com piridina-1-carboxaldeído para formar a base de Schiff complexa. (b) Na ausência do íon metálico, o produto é benzotiazolina; muito pouco da base de Schiff é formado. Dados de L.F. Lindoy, S.E. Livingstone, *Inorg. Chem.*, **1968**, 7, 1149.³⁸

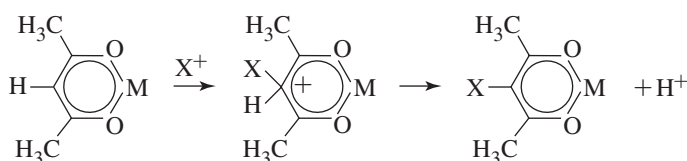


FIGURA 12.19 Substituição eletrofilica de complexos acetilacetona. X = Cl, Br, SCN, SAr, SCl, NO₂, CH₂Cl, CH₂N(CH₃)₂, COR, CHO.

Referências

1. H. Taube, *Chem. Rev.*, **1952**, 50, 69.
2. C. H. Langford and H. B. Gray, *Ligand Substitution Processes*, W. A. Benjamin, New York, 1966.
3. R. B. Jordan, *Reaction Mechanisms of Inorganic and Organometallic Systems*, 3rd ed., Oxford (New York), 2007, p. 86.
4. F. Wilkinson, *Chemical Kinetics and Reactions Mechanisms*, Van Nostrand-Reinhold, New York, 1980, pp. 83–91.
5. F. Basolo e R. G. Pearson, *Mechanisms of Inorganic Reactions*, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, 1967, pp. 158–170.
6. R. G. Wilkins, *The Study of Kinetics and Mechanism of Reactions of Transition Metal Complexes*, Allyn and Bacon, Boston, 1974, pp. 193–196.
7. J. D. Atwood, *Inorganic and Organometallic Reaction Mechanisms*, Brooks/Cole, Monterey, CA, 1985, pp. 82–83.
8. C. H. Langford, T. R. Stengle, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **1968**, 19, 193.
9. J. W. Moore e R. G. Pearson, *Kinetics and Mechanism*, 3rd ed., John Wiley & Sons, New York, 1981, pp. 357–363.
10. C. H. Langford, *Inorg. Chem.*, **1965**, 4, 265.
11. J. D. Atwood, *Inorganic and Organometallic Reaction Mechanisms*, Brooks/Cole, Monterey, CA, 1985, p. 85.
12. Wilkins, *The Study of Kinetics and Mechanism of Reactions of Transition Metal Complexes*, pp. 207–210; Basolo e Pearson, *Mechanisms of Inorganic Reactions*, pp. 177–193.
13. C. K. Ingold, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, NY, 1953, Chapters 5 and 7.
14. D. A. Buckingham, P. J. Cressell, A. M. Sargeson, *Inorg. Chem.*, **1975**, 14, 1485.
15. D. A. Buckingham, P. A. Marzilli, A. M. Sargeson, *Inorg. Chem.*, **1969**, 8, 1595.
16. A. J. Dickie, D. C. R. Hockless, A. C. Willis, J. A. McKeon, W. G. Jackson, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 3822. W. G. Jackson, A. J. Dickie, J. A. McKeon, L. Spiccia, S. J. Brudenell, D. C. R. Hockless, A. C. Willis, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 401.
17. Basolo e Pearson, *Mechanisms of Inorganic Reactions*, pp. 27, 223; G. Schwarzenbach, *Helv. Chim. Acta*, **1952**, 35, 2344.
18. D. W. Margerum, G. R. Cayley, D. C. Weatherburn e G. K. Pagenkopf, “Kinetics of Complex Formation and Ligand Exchange,” in A. E. Martell, ed., *Coordination Chemistry*, Vol. 2, American Chemical Society Monograph 174, Washington, DC, 1978, pp. 1–220.
19. L. J. Boucher, E. Kyuno, J. C. Bailar, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, 86, 3656.
20. Basolo e Pearson, *Mechanisms of Inorganic Reactions*, p. 272.
21. S. A. Johnson, F. Basolo, R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 1741; J. A. Broomhead, L. Kane-Maguire, *Inorg. Chem.*, **1969**, 8, 2124.
22. R. C. Fay, T. S. Piper, *Inorg. Chem.*, **1964**, 3, 348.
23. Basolo e Pearson, *Mechanisms of Inorganic Reactions*, pp. 377–379, 395.
24. Wilkins, *The Study of Kinetics and Mechanism of Reactions of Transition Metal Complexes*, p. 231.
25. J. D. Atwood, *Inorganic and Organometallic Reaction Mechanisms*, Brooks/Cole, Monterey, CA, 1985, pp. 60–63.
26. I. I. Chernyaev, *Ann. Inst. Platine USSR.*, **1926**, 4, 261.
27. Atwood, *Inorganic and Organometallic Reactions Mechanisms*, p. 54; Basolo and Pearson, *Mechanisms of Inorganic Reactions*, p. 355.
28. T. J. Meyer e H. Taube, “Electron Transfer Reactions,” in G. Wilkinson, R. D. Gillard, and J. A. McCleverty, eds., *Pergamon, Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 1, London, 1987, pp. 331–384; H. Taube, *Electron Transfer Reactions of Complex Ions in Solution*, Academic Press, New York, 1970; *Chem. Rev.*, **1952**, 50, 69; *J. Chem. Educ.*, **1968**, 45, 452.
29. J. P. Candlin, J. Halpern, *Inorg. Chem.*, **1965**, 4, 766.
30. D. L. Ball, E. L. King, *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, 80, 1091.
31. J. Halpern, S. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, 87, 3002; J. L. Burmeister, *Inorg. Chem.*, **1964**, 3, 919.
32. Taube, *Electron Transfer Reactions of Complex Ions in Solution*, pp. 64–66; E. S. Gould, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, 86, 1318.
33. H. Taube, E. S. Gould, *Acc. Chem. Res.*, **1969**, 2, 321.
34. M. M. Jones, *Ligand Reactivity and Catalysis*, Academic Press, New York, 1968. Chapter III resume os argumentos e mecanismos.
35. J. P. Collman, D. A. Buckingham, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 3039; D. A. Buckingham, J. P. Collman, D. A. R. Hopper, L. G. Marzelli, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89, 1082.
36. R. Price, “Dyes and Pigments,” in G. Wilkinson, R. D. Gillard e J. A. McCleverty, eds., *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 6, Pergamon Press, Oxford, 1987, pp. 88–89.
37. D. St. C. Black, “Stoichiometric Reactions of Coordinated Ligands,” in Wilkinson, Gillard e McCleverty, *Comprehensive Coordination Chemistry*, op. cit., pp. 155–226.
38. L. F. Lindoy, S. E. Livingstone, *Inorg. Chem.*, **1968**, 7, 1149.
39. J. P. Collman, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1965**, 4, 132.

Referências gerais

Os princípios e mecanismos gerais de cinética foram descritos por R. B. Jordan, *Reaction Mechanisms of Inorganic and Organometallic Systems*, 3rd ed., Oxford University Press, New York, 2007; J. W. Moore e R. G. Pearson, *Kinetics and Mechanism*, 3rd ed., Wiley InterScience, New York, 1981, e em F. Wilkinson, *Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms*, Van Nostrand-Reinhold, New York, 1980). O clássico para os compostos de coordenação é F. Basolo e R. G. Pearson, *Mechanisms of Inorganic Reactions*, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, 1967. Livros mais recentes são de J. D. Atwood,

Inorganic and Organometallic Reaction Mechanisms, Brooks/Cole, Monterey, CA, 1985, e D. Katakis e G. Gordon, *Mechanisms of Inorganic Reactions*, Wiley InterScience, New York, 1987. Os comentários em G. Wilkinson, R. D. Gillard e J. A. McCleverty, editors, *Comprehensive Coordination Chemistry*, Pergamon Press, Elmsford, NY, 1987, fornecem uma coleção de dados mais abrangente e sua discussão aprofundada. O Volume 1, *Theory and Background*, aborda as reações de substituição e redox, e o Volume 6, *Applications*, é particularmente rico em dados sobre as reações de ligantes.

Problemas

12.1 O complexo d^4 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ de *spin* alto é *lável*, mas o íon complexo d^4 $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-}$ de *spin* baixo é *inerte*. Explique por quê.

12.2 Por que existe uma série de grupos de entrada com diferentes constantes de velocidade que evidencia de um mecanismo associativo (A ou I_a)?

12.3 Preveja se estes complexos seriam lábeis ou inertes e explique suas escolhas. O momento magnético é dado em magnetons de Bohr (μ_B) para cada complexo.

Amônio oxopentaclorocromato(V)	1,82
Hexaiodomanganato(IV) de potássio	3,82
Hexacianoferrato(III) de potássio	2,40
Cloreto de hexa-aminferro(II)	5,45

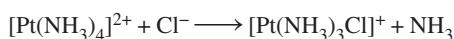
12.4 O amarelo “prussiato de sódio” $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ foi adicionado ao sal de cozinha como um agente antifermentante. Por que não houve nenhum efeito tóxico aparente, mesmo com este composto contendo ligantes ciano?

12.5 Considere a meia-vida das reações de substituição de pares de complexos:

Meias-vidas inferiores a 1 minuto	Meias-vidas superiores a 1 dia
$[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-}$	$[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ (troca de H_2O)

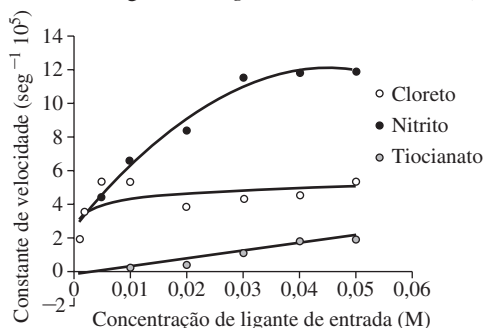
Interprete as diferenças em termos de estruturas eletrônicas de cada par de meias-vidas.

12.6 A lei geral da velocidade para substituição em complexos de Pt(II) quadrado-planares é válida para a reação



Determine as experiências necessárias para verificar essa reação e para determinar as constantes de velocidade. Quais dados experimentais são necessários, e como serão tratados?

12.7 O gráfico mostra as curvas de k_{obs} versus $[\text{X}^-]$ para as anações $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)(\text{DMSO})]^{2+} + \text{X}^- \longrightarrow [\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)\text{X}]^+ + \text{DMSO}$. A velocidade de troca de DMSO foi determinada como $30 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. (Gráfico criado usando os dados de W. R. Muir, C. H. Langford, *Inorg. Chem.*, **1968**, 7, 1032.)



Presumivelmente, todas as três reações têm o mesmo mecanismo.

a. Por que a troca do DMSO é muito mais rápida do que as outras reações?

b. Por que as curvas têm essas formas?

c. Explique quais são as constantes de velocidade limitantes (em concentração alta) em termos de leis de velocidade para os mecanismos D e I_d .

d. As constantes de velocidade limitantes são $5,0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ e $12,0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ para o Cl^- e NO_2^- , respectivamente. Para SCN^- , a constante de velocidade limitante pode ser estimada como $1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Esses valores constituem evidências de um mecanismo I_d ?

12.8 a. A reação de troca $\text{CO} + \text{Cr}^{12}(\text{CO})_6 + {}^{13}\text{CO} \longrightarrow \text{Cr}^{12}(\text{CO})_5({}^{13}\text{CO}) + {}^{12}\text{CO}$ tem uma velocidade de primeira ordem na concentração de $\text{Cr}^{12}(\text{CO})_6$, mas independente da concentração de ${}^{13}\text{CO}$. Qual é a implicação disso sobre o mecanismo desta reação?

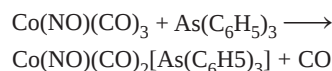
b. A reação $\text{Cr}(\text{CO})_6 + \text{PR}_3 \longrightarrow \text{Cr}(\text{CO})_5\text{PR}_3 + \text{CO}$ [$\text{R} = \text{P}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3$] tem a lei de velocidade da velocidade = $k_1 [\text{Cr}(\text{CO})_6] + k_2 [\text{Cr}(\text{CO})_6][\text{PR}_3]$. Por que esta lei de velocidade tem dois termos?

c. Para a reação geral na parte b, os ligantes mais volumosos tenderão a favorecer a via de primeira ordem ou de segunda ordem? Explique resumidamente.

12.9 Justifique a observação de que há duas velocidades de troca de água diferentes para $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ em solução aquosa.

12.10 O mecanismo de troca de ligante de cátions de lítio solvatados $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ e $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]^+$ foi estudada usando cálculos DFT (R. Puchta, M. Galle, N. van E. Hommes, E. Pasgreta, R. van Eldik, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 8227.). Descreva como a troca de água é postulada para ocorrer com a inclusão das estruturas pertinentes. Qual parâmetro apoia mais fortemente um mecanismo de substituição associativa limitante? Quais são as diferenças do mecanismo proposto para a troca de ligante em $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]^+$? Por que o mecanismo postulado para $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]^+$ é a troca associativa?

12.11 Dados para a reação



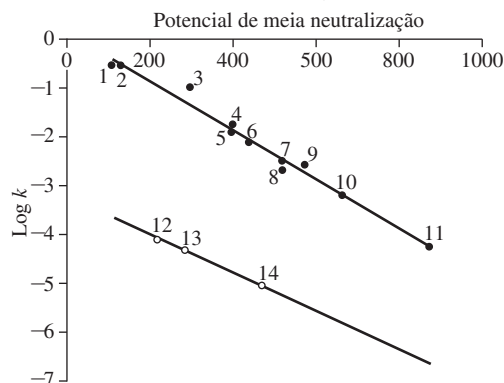
em tolueno a 45°C são apresentados na tabela. Em todos os casos, a reação é de pseudoprimeira ordem em $\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})_3$. Determine a(s) constante(s) de velocidade e discuta seu significado provável (ver E. M. Thorsteinson, F. Basolo, *J. Am. Chem. Soc.*, **1966**, 88, 3929).

$[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3] \text{ (M)}$	$k(10^{-5} \text{ s}^{-1})$
0,014	2,3
0,098	3,9
0,525	12
1,02	23

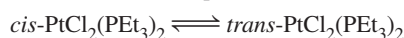
12.12 Um gráfico do log da constante de velocidade para a substituição de CO em $\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})_3$ por ligantes fósforo e nitrogênio em nitrometano a 298 K, versus o potencial de meia neutralização de ligantes, uma medida da basicidade do ligante, pode ser observado a seguir. Explique a linearidade de tal gráfico e

por que existem duas linhas diferentes. Ligantes nucleofílicos recebidos:

(1) $P(C_2H_5)_3$, (2) $P(n-C_4H_9)_3$, (3) $P(C_6H_5)(C_2H_5)_2$, (4) $P(C_6H_5)_2(C_2H_5)$, (5) $P(C_6H_5)_2(n-C_4H_9)$, (6) $P(p-CH_3OC_6H_4)_3$, (7) $P(O-n-C_4H_9)_3$, (8) $P(OCH_3)_3$, (9) $P(C_6H_5)_3$, (10) $P(OCH_2)_3CCH_3$, (11) $P(OC_6H_5)_3$, (12) 4-picolina, (13) piridina, (14) 3-cloropiridina. (Gráfico criado com dados de E. M. Thorsteinson, F. Basolo, *J. Am. Chem. Soc.*, **1966**, 88, 3929.)



12.13 O *cis*- $PtCl_2(PEt_3)_2$ é estável em solução de benzeno. No entanto, pequenas quantidades de trietilfosfina livre catalisam o estabelecimento de um equilíbrio com o isômero *trans*:



Para a conversão de *cis* para *trans* em benzeno a 25 °C, $\Delta H^\circ = 10,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ and $\Delta S^\circ = 55,6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

- Calcule a variação de energia livre, ΔG° e a constante de equilíbrio para esta isomerização.
- Qual isômero tem a maior energia de ligação? Esta resposta é compatível com o que se esperaria com base na ligação π nos dois isômeros? Explique resumidamente.
- Porque a trietilfosfina livre é necessária para catalisar a isomerização?

12.14 Esta tabela mostra o efeito da troca de ligantes sobre as velocidades de dissociação de CO *cis* para esses ligantes. Explique o efeito desses ligantes sobre as velocidades de dissociação. Inclua o efeito destes ligantes na ligação Cr—CO e sobre o estado de transição, presumivelmente quadrado-piramidal. (Ver J. D. Atwood, T. L. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, 98, 3160.)

Composto	$k \text{ (s}^{-1}\text{) para a dissociação CO}$
$Cr(CO)_6$	1×10^{-12}
$Cr(CO)_5(PPh_3)$	$3,0 \times 10^{-10}$
$[Cr(CO)_5I]^-$	$< 10^{-5}$
$[Cr(CO)_5Br]^-$	2×10^{-5}
$[Cr(CO)_5Cl]^-$	$1,5 \times 10^{-4}$

12.15 Quando os dois isômeros de $Pt(NH_3)_2Cl_2$ reagem com tiourea [$tu = S = C(NH_2)_2$], um produto é $[Pt(tu)_4]^{2+}$ e o outro é $[Pt(NH_3)_2(tu)_2]^{2+}$. Identifique os isômeros iniciais e explique os resultados.

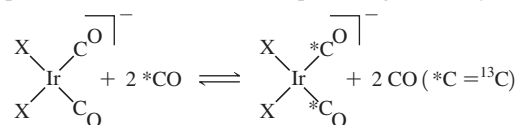
12.16 Preveja os produtos (misturas equimolares dos reagentes):

- $[Pt(CO)Cl_3]^- + NH_3 \longrightarrow$
- $[Pt(NH_3)Br_3]^- + NH_3 \longrightarrow$
- $[(C_2H_4)PtCl_3]^- + NH_3 \longrightarrow$

12.17 a. Determine uma sequência de reações, começando com $[PtCl_4]^{2-}$, que irá resultar em complexos Pt(II) com quatro ligantes diferentes – py, NH_3 , NO_2^- e CH_3NH_2 – com dois conjuntos diferentes de ligantes *trans*. (CH_3NH_2 é semelhante a NH_3 em seu efeito *trans*).

b. Pt(II) pode ser oxidado para Pt(IV) por Cl_2 sem mudança na configuração (íons cloreto são adicionados acima e abaixo do plano do complexo Pt(II)). Preveja os resultados, se os dois compostos (a) reagiram com Cl_2 e, em seguida, com 1 mol de Br^- para cada mol do composto Pt.

12.18 As velocidades de troca de CO em complexos Ir quadrado-planares *cis* foram observadas para a seguinte reação a 298 K:



As constantes de velocidade observadas foram:

X	$k \text{ (Lmol}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)}$
Cl	1080
Br	12700
I	98900

Todas as três reações têm grandes valores negativos da entropia de ativação, $\Delta S^\ddagger$.

- Esta reação é associativa ou dissociativa?
- Com base nos dados, qual ligante de haleto exerce o efeito *trans* mais forte? (Ver R. Churlaud, U. Frey, F. Metz, A. E. Merbach, *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 304.)

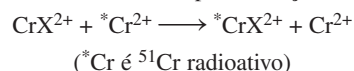
12.19 Foi observado que a constante de velocidade para troca de elétrons entre $V^{2+}(aq)$ e $V^{3+}(aq)$ depende da concentração de íon hidrogênio:

$$k = a + b / [H^+]$$

Proponha um mecanismo e expresse a e b em termos de constantes de velocidade do mecanismo. (Dica: $V^{3+}(aq)$ hidrolisa mais facilmente do que $V^{2+}(aq)$.)

12.20 A reação $[Co(NH_3)_6]^{3+} + [Cr(H_2O)_6]^{2+}$ provavelmente irá prosseguir por um mecanismo de esfera interna ou esfera externa? Explique sua resposta.

12.21 As constantes de velocidade para a reação de troca



são dadas na tabela para reações a 0 °C e $HClO_4$ 1M. Explique as diferenças entre as constantes de velocidade em termos do provável mecanismo da reação.

X^-	$k \text{ (M}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)}$
F^-	$1,2 \times 10^{-3}$
Cl^-	11
Br^-	60
NCS^-	$1,2 \times 10^{-4}$ (a 24 °C)
N_3^-	$> 1,2$

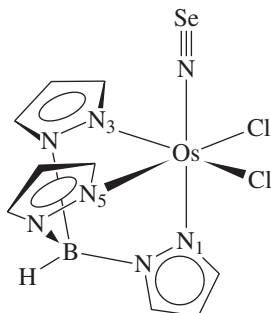
12.22 O primeiro complexo do ligante NSe (selenonitrosil), $TpOs(NSe)Cl_2$ [Tp = hidrotris(1-pirazolil)borato], é mostrado. As distâncias ósmio-nitrogênio são:

Os—N(1): 210,1(7) pm

Os–N(3): 206,6(8) pm

Os–N(5): 206,9(7) pm

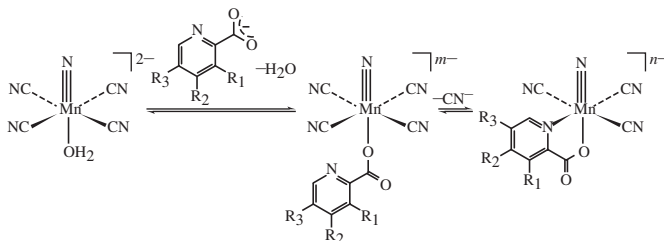
- a. Qual ligante, Cl ou NSe, tem a maior influência *trans*? Explique resumidamente.
- b. A distância nitrogênio–selênio neste composto situa-se entre as menores distâncias N–Se conhecidas. Por que essa distância é tão curta? (Ver T. J. Crevier, S. Lovell, J. M. Mayer, A. L. Rheingold, I. A. Guzei, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 6607.)



12.23 A troca de um ligante de H_2O em $[(\text{CO})_3\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ é muito mais rápida do que no análogo $[(\text{CO})_3\text{Re}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$. O volume de ativação (mudança no volume, na formação do complexo ativado) é $-4,5 \pm 0,4 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$. O complexo Mn tem bandas no infravermelho em 2051 e 1944 cm^{-1} que podem ser atribuídas às vibrações de estiramento C–O. (ver U. Prinz, A. E. Merbach, O. Maas, K. Hegetschweiler, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 2387.)

- a. Sugira por que o complexo Mn reage mais rapidamente do que o complexo Re análogo.
- b. O volume de ativação é mais compatível com um mecanismo A (ou I_a) ou D (ou I_d)? Explique.
- c. Com base no espectro de IV, é mais provável que o reagente seja isômero *fac* ou *mer*?

12.24 O mecanismo de reações de substituição do *trans*- $[\text{MnN}(\text{H}_2\text{O})(\text{CN})_4]^{2-}$ com ligantes dicarboxilato piridina foi explorado (H. J. van der Westhuizen, R. Meijboom, M. Schutte, A. Roodt, *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 9599). O passo determinante da velocidade é o segundo, resultando em quelação e perda do cianeto. A fixação do oxigênio carboxilato no centro de Mn(V) de *trans*- $[\text{MnN}(\text{H}_2\text{O})(\text{CN})_4]^{2-}$ é extremamente rápida.



Foram obtidos os seguintes dados de cinética em aproximadamente 298 K, onde k_1 é a constante de velocidade associada com a seguinte reação global.

	m	n	$k_1 (\text{M}^{-1}\text{s}^{-1})$	$\Delta S_{\text{ativação}} (\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1})$
$\text{R}_1 = \text{H}, \text{R}_2 = \text{H}, \text{R}_3 = \text{H}$	3	2	$1,15(4) \times 10^{-3}$	43(3)
$\text{R}_1 = \text{CO}_2^-, \text{R}_2 = \text{H}, \text{R}_3 = \text{H}$	4	3	$1,11(1) \times 10^{-3}$	20(4)
$\text{R}_1 = \text{H}, \text{R}_2 = \text{CO}_2^-, \text{R}_3 = \text{H}$	4	3	$8,5(5) \times 10^{-4}$	115(14)
$\text{R}_1 = \text{H}, \text{R}_2 = \text{H}, \text{R}_3 = \text{CO}_2^-$	4	3	$1,08(4) \times 10^{-3}$	60(2)

Você espera que o passo determinante da velocidade (quelação do carboxilato piridina e perda de cianeto) prossiga por ativação dissociativa ou associativa? Explique.

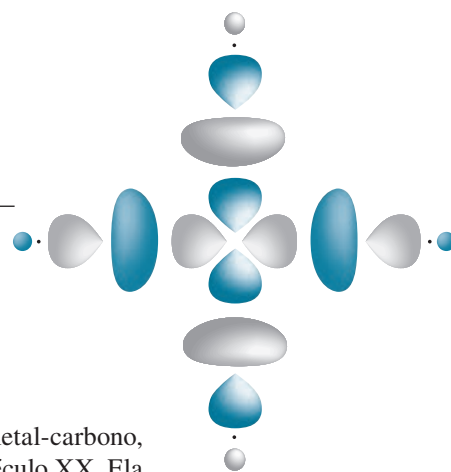
12.25 É postulado que a oxidação de dois elétrons do U^{4+} por $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ em solução aquosa prossegue através de um mecanismo de esfera interna (R. M. Hassan, *J. Phys. Chem. A.*, **2011**, 115, 13338).

- a. Quais são as ordens com respeito a $[\text{U}^{4+}]$ e $[\text{PtCl}_6]^{2-}$? Que dados foram usados para determinar essas ordens?
- b. É postulado que a combinação inicial de $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ e U^{4+} libera dois prótons antes da etapa de transferência de elétrons. Qual é o mecanismo proposto para que essa ionização aumente a velocidade de transferência de elétrons? Qual é a estrutura mais provável das espécies formadoras de pontes que facilita a transferência de elétrons de U^{4+} para Pt^{4+} ?

12.26 A redução de $[\text{Co}(\text{edta})]^-$ por $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2-}$ é simples na água, mas está notavelmente “desligada” quando realizada em microemulsões de micela reversa (M. D. Johnson, B. B. Lorenz, P. C. Wilkins, B. G. Lemons, B. Baruah, N. Lamborn, M. Stahla, P. B. Chatterjee, D. T. Richens, D. C. Crans, *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 2757).

- a. Acredita-se que o mecanismo de transferência de elétrons para estes dois reagentes seja esfera interna ou esfera externa?
- b. Estas reações foram realizadas sob condições de pseudo primeira ordem. Por que os gráficos de k_{obs} versus $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2-}$ destes experimentos apresentam relações lineares? O que intercepto de y em 0 informa sobre estas reações de transferência de elétrons? Como k_{obs} é relacionado com a constante de velocidade bimolecular k_1 para a redução de $[\text{Co}(\text{edta})]^-$?
- c. Qual é a hipótese de redução suprimida de $[\text{Co}(\text{edta})]^-$ por $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2-}$ quando tentada em microemulsões por micela reversa?

Química de organometálicos



A química de organometálicos, a química de compostos que contêm ligações metal-carbono, tem se desenvolvido enormemente como um campo de estudo desde meados do século XX. Ela abrange uma grande variedade de compostos e suas reações, incluindo inúmeros ligantes que interagem de modo σ e π com átomos e íons metálicos; muitos *cluster* compostos, contendo uma ou mais ligações metal-metal; e moléculas de tipos estruturais incomuns ou desconhecidos na química orgânica. Algumas reações de compostos organometálicos são semelhantes às reações orgânicas, mas em outros casos, são bastante diferentes. Além de sua natureza intrinsecamente interessante, os compostos organometálicos formam catalisadores úteis e são de interesse industrial. Neste capítulo, descreveremos uma variedade de compostos organometálicos, enfocando os ligantes e como eles interagem com os átomos de metal. O Capítulo 14 descreverá os principais tipos de reações de compostos organometálicos e como essas reações são importantes nos ciclos catalíticos. O Capítulo 15 enfocará os paralelos entre a química organometálica e a química do grupo principal.

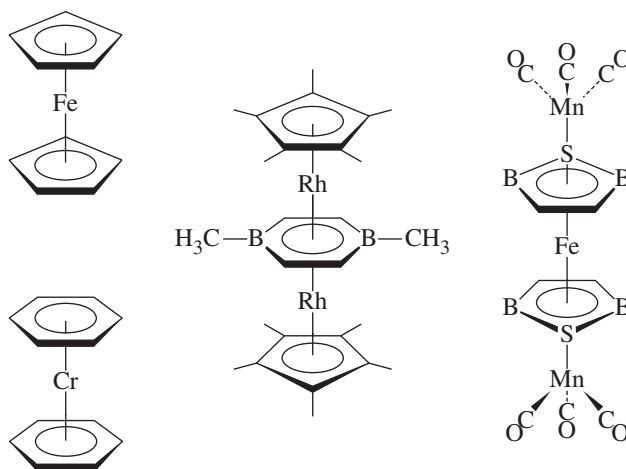
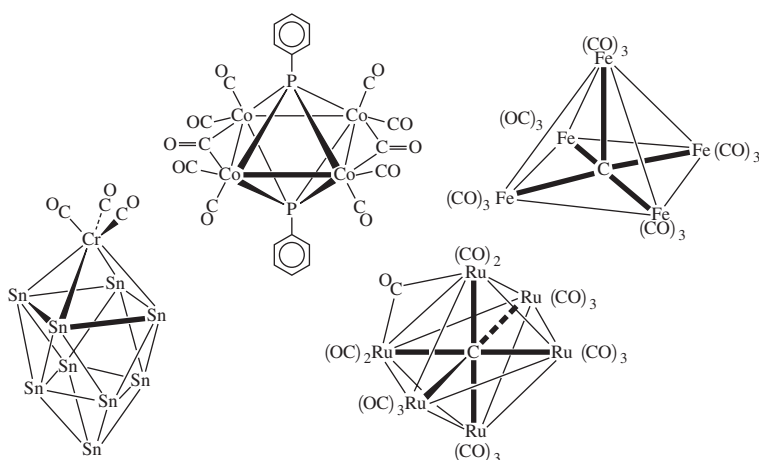
Alguns compostos organometálicos têm semelhanças com os compostos de coordenação. $\text{Cr}(\text{CO})_6$ e $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, por exemplo, são ambos octaédricos. Tanto CO quanto H_2O são ligantes doadores- σ ; além disso, o CO é um aceptor- π forte. Outros ligantes que exibem capacidades tanto doadora- σ quanto aceptor- π incluem CN^- , PPh_3 , SCN^- e muitos ligantes orgânicos. A ligação metal-ligante e os espectros eletrônicos de compostos contendo estes ligantes podem ser descritos usando conceitos discutidos nos Capítulos 10 e 11. Contudo, muitas moléculas organometálicas são surpreendentemente diferentes de tudo que abordamos anteriormente. Por exemplo, os ligantes orgânicos cíclicos contendo sistemas π deslocalizados podem se unir com átomos metálicos para formar **compostos sanduíche** (Figura 13.1).

Uma característica dos átomos metálicos ligados aos ligantes orgânicos, especialmente CO, é que eles frequentemente apresentam a capacidade de formar ligações covalentes com outros átomos metálicos para formar **clusters compostos**.^I Esses *clusters* podem conter apenas dois ou três átomos metálicos ou muitas dezenas deles. Eles podem conter ligações simples, duplas, triplas ou quádruplas — até mesmo moléculas que podem ter ligações quádruplas foram relatadas. Em alguns casos, os *cluster* compostos têm ligantes que unem dois ou mais átomos de metal. Exemplos de *cluster* compostos de metal que contêm ligantes orgânicos encontram-se na Figura 13.2; os *clusters* serão discutidos no Capítulo 15.

Certos *clusters* de metal encapsulam átomos de carbono. Os *clusters* resultantes de carbono centralizado, frequentemente chamados de **clusters de carbeto**, podem conter carbonos ligados a cinco, seis ou mais metais circundantes. A noção tradicional do carbono formar ligações com no máximo quatro átomos adicionais deve ser reconsiderada.^{II} Dois exemplos de *clusters* de carbeto encontram-se na Figura 13.2.

^I Alguns *clusters* compostos não contêm ligantes orgânicos.

^{II} Alguns exemplos de carbono ligado a mais de quatro átomos também são conhecidos em química orgânica. Veja, por exemplo, G. A. Olah G. Rasul, *Acc. Chem. Res.*, **1997**, 30, 245.

FIGURA 13.1 Exemplos de compostos sanduíche.**FIGURA 13.2** Exemplos de compostos cluster.

Muitos outros tipos de compostos organometálicos têm estruturas e propriedades químicas interessantes. A **Figura 13.3** mostra exemplos adicionais de uma variedade de estruturas que ocorrem neste campo.

Estritamente falando, os únicos compostos classificados como organometálicos devem ser aqueles que têm ligações metal-carbono. Na prática, entretanto, complexos contendo vários outros ligantes semelhantes ao CO em sua ligação, como NO e N₂, muitas vezes são incluídos. (O cianeto também forma complexos de uma forma semelhante ao CO, mas é geralmente considerado um ligante inorgânico). Outros ligantes aceptores- π , tais como as fosfinas, ocorrem frequentemente em complexos organometálicos. Mesmo o diidrogênio, H₂, agora ocorre em uma nova roupagem, como um ligante doador-aceptor, e desempenha um papel importante na química organometálica, por exemplo, em processos catalíticos. Vamos incluir exemplos destes e de outros ligantes inorgânicos, conforme o caso.

13.1 Fundamento histórico

O primeiro composto organometálico a ser relatado foi sintetizado em 1827 por Zeise, que obteve cristais amarelos em forma de agulha após o refluxo de uma mistura de PtCl₄ e PtCl₂ em etanol, seguido pela adição de solução de KCl.¹ Zeise afirmou corretamente que este produto amarelo, posteriormente apelidado de *sal de Zeise*, continha um grupo etileno. Esta afirmação foi questionada por outros químicos, mais notavelmente por Liebig e ela não foi confirmada conclusivamente até os experimentos realizados por Birnbaum em 1868. A estrutura do composto não foi determinada até mais de cem anos depois!² O sal de Zeise foi o primeiro composto identificado como contendo uma molécula orgânica ligada a um metal usando os elétrons π da molécula orgânica. É um composto

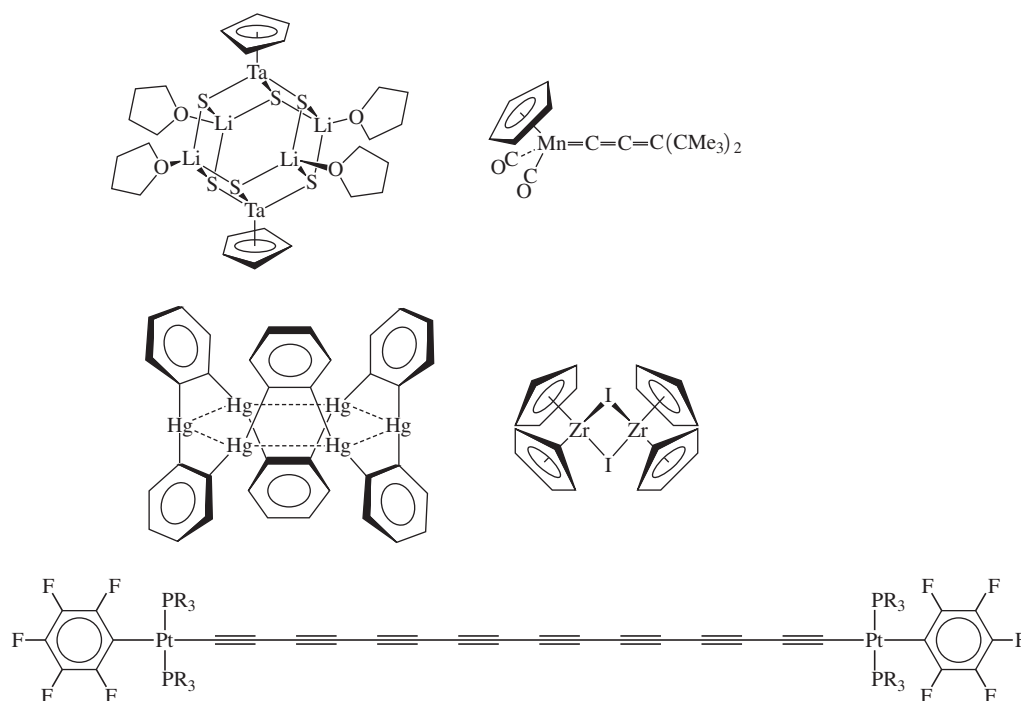


FIGURA 13.3 Mais exemplos de compostos organometálicos.

iônico de fórmula $K[Pt(C_2H_4)Cl_3] \cdot H_2O$; a estrutura do ânion (Figura 13.4) baseia-se em um plano quadrado, com três ligantes de cloro ocupando cantos do quadrado e o etileno ocupando o quarto canto, mas perpendicular ao plano.

O primeiro composto a ser sintetizado que continha o monóxido de carbono como um ligante foi outro complexo de cloreto de platina, relatado em 1867. Em 1890, Mond relatou a preparação de $Ni(CO)_4$, um composto que se tornou comercialmente útil para purificação do níquel.³ Outros complexos metálicos de CO (carbonila) logo foram obtidos.

As reações entre magnésio e haletos de alquila, realizadas por Barbier em 1898 e posteriormente por Grignard,⁴ levaram à síntese de complexos de magnésio alquila agora conhecidos como *reagentes de Grignard*. Esses complexos muitas vezes têm estruturas complicadas e contêm ligações σ de magnésio-carbono. Sua utilidade sintética foi reconhecida precocemente. Em 1905, mais de duzentos trabalhos de pesquisa tinham sido divulgados sobre o tema. Reagentes de Grignard e outros reagentes contendo ligações σ metal-alquila, como organozinco e reagentes organolítios, têm sido de imensa importância no desenvolvimento da química orgânica sintética.

A química organometálica desenvolveu-se lentamente desde a descoberta do sal de Zeise em 1827 até por volta de 1950. Alguns compostos organometálicos, como os reagentes de Grignard, encontraram utilidade em síntese orgânica, mas havia pouco estudo sistemático de compostos contendo ligações de carbono-metal. Em 1951, na tentativa de sintetizar o fulvaleno a partir do brometo de ciclopentadienila, Kealy e Pauson fizeram a reação do reagente de Grignard *ciclo*- C_5H_5MgBr com $FeCl_3$.⁵ Essa reação não deu origem ao fulvaleno, mas sim a um sólido laranja com a fórmula $(C_5H_5)_2Fe$, o ferroceno:



O produto era surpreendentemente estável. Poderia ser sublimado no ar, sem decomposição, e era resistente à hidrogenação catalítica e às reações de Diels-Alder. Em 1956, a difração por raios X demonstrou que a estrutura consistia de um átomo de ferro entre dois anéis C_5H_5 paralelos,⁶ mas os detalhes da estrutura eram controversos.^{III} O estudo inicial indicou que os anéis apresentavam uma conformação alternada (simetria D_{5d}). Estudos de difração de elétrons do

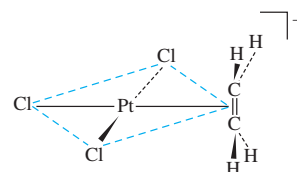
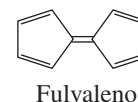


FIGURA 13.4 Ânion do sal de Zeise.

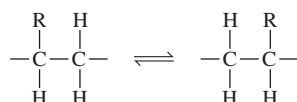


^{III} Para ter acesso a um artigo interessante sobre a descoberta da estrutura do ferroceno, consulte P. Laszlo, R. Hoffmann, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2000**, 39, 123.

ferroceno em fase gasosa, por outro lado, mostraram os anéis sendo eclipsados (D_{5h}), ou muito próximos a isso. Estudos mais recentes de difração de raios X do ferroceno sólido identificaram várias fases cristalinas, com uma conformação eclipsada em 98 K e com conformações tendo os anéis ligeiramente torcidos (D_5) por modificações cristalinas em temperatura mais elevada (Figura 13.5).⁷

A descoberta do prototípico composto sanduíche ferroceno levou à síntese de outros compostos sanduíche, de outros compostos contendo átomos de metais ligados ao anel C_5H_5 de forma semelhante e para uma vasta gama de outros compostos contendo outros ligantes orgânicos. Portanto, frequentemente se afirma que a descoberta do ferroceno deu início à era da química organometálica moderna.^{IV}

Uma história introdutória da química organometálica seria incompleta sem mencionar o composto organometálico mais antigo conhecido, a coenzima vitamina B_{12} . Este complexo de cobalto de ocorrência natural (Figura 13.6) contém uma ligação σ cobalto-carbono. É um cofator de muitas enzimas que catalisam deslocamentos 1,2 em sistemas bioquímicos (na margem).



13.2 Ligantes orgânicos e nomenclatura

Alguns ligantes orgânicos comuns são mostrados na Figura 13.7. Elaborou-se uma nomenclatura especial para designar a maneira como alguns destes ligantes fazem a ligação com átomos de metal. Vários dos ligantes na Figura 13.7 podem se ligar através de diferentes números de

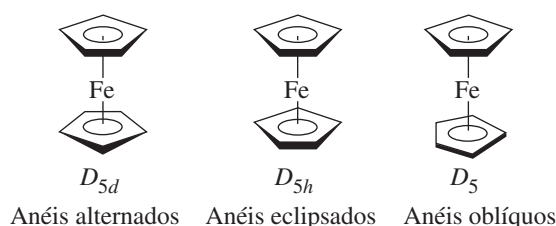


FIGURA 13.5 Conformações do ferroceno.

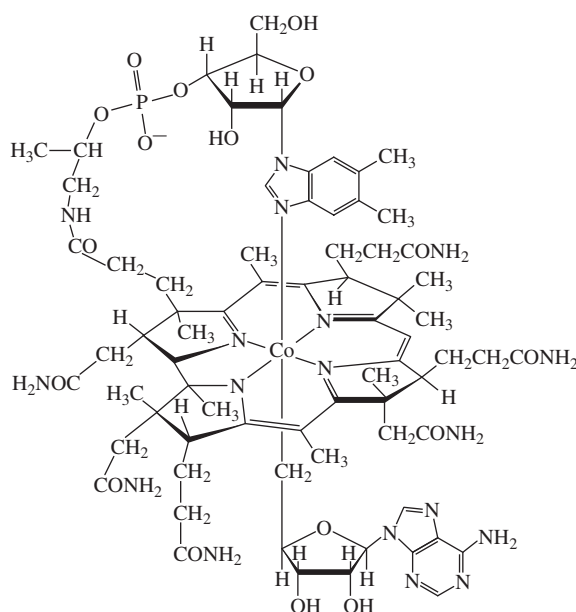
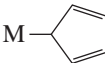
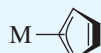


FIGURA 13.6 Coenzima da vitamina B_{12} .

^{IV} Uma edição especial do *Journal of Organometallic Chemistry* (2002, 637, 1) é dedicada ao ferroceno, incluindo as lembranças de alguns envolvidos na sua descoberta; um breve resumo de algumas dessas lembranças foi citado em *Chem. Eng. News*, 2001, 79(49), 37.

átomos. O número de átomos por meio dos quais um ligante faz a ligação é indicado pela letra grega η (eta) seguido por um sobrescrito, indicando o número de átomos do ligante ligados ao metal. Por exemplo, como os ligantes de ciclopentadienila no ferroceno ligam-se por todos os cinco átomos, eles são designados $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$. A fórmula do ferroceno, portanto, pode ser escrita $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$. O ligante $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ é designado ligante penta-haptociclopentadienila. *Hapto* vem da palavra grega que significa “fixar-se”. Portanto, *penta-hapto* significa “fixado em cinco pontos”. C_5H_5 , provavelmente o segundo ligante mais frequentemente encontrado na química organometálica (depois de CO), comumente se liga a metais através de cinco posições, mas sob certas circunstâncias, pode se ligar através de apenas uma ou três posições. Como um ligante, C_5H_5 é normalmente abreviado Cp.

Os nomes e as fórmulas correspondentes são designadas como segue:^V

Número de posições de ligação	Fórmula	Nome	
1	$\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5$	Mono-haptociclopentadienila	
3	$\eta^3\text{-C}_5\text{H}_5$	Tri-haptociclopentadienila	
5	$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$	Penta-haptociclopentadienila	

Ligante	Nome	Ligante	Nome
CO	Carbonila		Benzeno
$=\text{C}$	Carbeno (alquilideno)		1,5-ciclooctadieno (1,5-COD) (complexos 1,3-ciclooctadieno também são conhecidos)
$\equiv\text{C}$	Carbino (alquilidino)	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	Etileno
	Ciclopropenila (<i>ciclo</i> - C_3H_3)	$\text{HC}\equiv\text{CH}$	Acetileno
	Ciclobutadieno (<i>ciclo</i> - C_4H_4)		π -Alila (C_3H_5)
	Ciclopentadienila (<i>ciclo</i> - C_5H_5) (Cp)	$-\text{CR}_3$	Alquila
			Acila

FIGURA 13.7 Ligantes orgânicos clássicos.

Como no caso de outros compostos de coordenação, ligantes em pontes são designados pelo prefixo μ , seguido por um subscrito indicando o número de átomos do metal em ponte. Ligantes carbonila em pontes, por exemplo, são designados como segue:

Número de átomos em ponte	Fórmula
Nenhum (terminal)	CO
2	$\mu_2\text{-CO}$
3	$\mu_3\text{-CO}$

^V Para ligantes tendo todos os carbonos ligados a um metal, às vezes é omitido o sobrescrito. O ferroceno, portanto, pode ser escrito $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$ e o dibenzenocromo, $(\eta\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Cr}$. Da mesma forma, π sem sobrescrito ocasionalmente pode ser usado para designar que todos os átomos no sistema π são ligados ao metal (por exemplo, $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$).

13.3 A regra dos 18 elétrons

Na química do grupo principal, encontramos a regra do octeto, pela qual as estruturas eletrônicas podem ser racionalizadas em função de uma exigência de camada de valência de 8 elétrons. Da mesma forma, na química de organometálicos, as estruturas eletrônicas de muitos compostos são baseadas em uma contagem de elétrons de valência total de 18 sobre o átomo metálico central. Tal como ocorre com a regra do octeto, existem muitas exceções à regra dos 18 elétrons, mas a regra, no entanto, fornece orientações úteis para a química de muitos complexos organometálicos, especialmente aqueles contendo ligantes aceptores- π fortes.

13.3.1 Contagem de elétrons

Existem vários esquemas para a contagem de elétrons em compostos organometálicos. Aqui temos dois exemplos de contagem de elétrons em espécies de 18 elétrons:

EXEMPLO 13.1

$\text{Cr}(\text{CO})_6$

Um átomo de Cr tem 6 elétrons fora do núcleo de gás nobre. Cada CO é considerado como um doador de 2 elétrons. A contagem total de elétrons é portanto:

$$\begin{array}{rcl} \text{Cr} & & 6 \text{ elétrons} \\ 6(\text{CO}) & 6 \times 2 \text{ elétrons} & = 12 \text{ elétrons} \\ \text{Total} & = & 18 \text{ elétrons} \end{array}$$

$\text{Cr}(\text{CO})_6$, portanto, é considerado um complexo de 18 elétrons. É termicamente estável e pode ser sublimado sem decomposição. Por outro lado, $\text{Cr}(\text{CO})_5$, uma espécie de 16 elétrons e $\text{Cr}(\text{CO})_7$, uma espécie de 20 elétrons, são muito menos estáveis e são conhecidos apenas como espécies transitórias. Da mesma forma, as moléculas de 17 elétrons $[\text{Cr}(\text{CO})_6]^+$ e 19 elétrons $[\text{Cr}(\text{CO})_6]^-$ são muito menos estáveis do que a de 18 elétrons $\text{Cr}(\text{CO})_6$.

A ligação em $\text{Cr}(\text{CO})_6$, que fornece uma base racional para a estabilidade especial de muitos sistemas de 18 elétrons, é discutida na Seção 13.3.2.

$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cl}$

Os elétrons neste complexo podem ser contados de duas maneiras:

Método A: método do par doador

Este método considera que ligantes doarão pares de elétrons para o metal. Para determinar a contagem total de elétrons, temos de levar em conta a carga em cada ligante e determinar o estado de oxidação formal do metal.

Penta-hapto- C_5H_5 é considerado por este método como C_5H_5^- , um doador de 3 pares de elétrons; isto é, um doador de 6 elétrons. Como no primeiro exemplo, o CO é contado como um doador de 2 elétrons.

Cloreto é considerado Cl^- , um doador de dois elétrons. Portanto, $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ é formalmente um complexo de ferro(II). Ferro(II) tem 6 elétrons além do seu núcleo de gás nobre.

Portanto, a contagem de elétrons é

$$\begin{array}{rcl} \text{Fe(II)} & & 6 \text{ elétrons} \\ \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5^- & & 6 \text{ elétrons} \\ 2(\text{CO}) & & 4 \text{ elétrons} \\ \text{Cl}^- & & 2 \text{ elétrons} \\ \text{Total} & = & 18 \text{ elétrons} \end{array}$$

Método B: método do ligante neutro

Este método usa o número de elétrons que seriam doados por ligantes *se fossem neutros*. Para ligantes inorgânicos simples, isso geralmente significa que ligantes são considerados como doadores do número de elétrons igual a sua carga negativa como íons livres. Por exemplo:

Cl é um doador de 1 elétron (carga no íon livre = -1)

O é um doador de 2 elétrons (carga no íon livre = -2)

N é um doador de 3 elétrons (carga no íon livre = -3)

O estado de oxidação do metal não precisa ser especificado para determinar a contagem total de elétrons por esse método.

Para $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cl}$, um átomo de ferro tem 8 elétrons além do seu núcleo de gás nobre e $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ é agora considerado um ligante neutro (um sistema de 5 elétrons pi), caso em que contribuirá com 5 elétrons. CO é um doador de 2 elétrons e Cl (contado como se fosse uma espécie neutra) é um doador de 1 elétron. A contagem de elétrons é

Átomo de Fe	8 elétrons
$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$	5 elétrons
2(CO)	4 elétrons
Cl	1 elétron
Total	<u>18 elétrons</u>

Os resultados dos dois métodos são equivalentes; ambos dão 18 elétrons.

Muitos complexos organometálicos são espécies com carga, e esta carga deve ser incluída na determinação da contagem total de elétrons. No método do ligante neutro, para os ânions, a carga do complexo é adicionada como um número de elétrons ao total; e para os cátions, a magnitude da carga do complexo é subtraída como um número de elétrons do total. O leitor pode verificar, por ambos os métodos de contagem de elétrons, que $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]^-$ e $[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$ são ambos íons de 18 elétrons.

Uma ligação simples metal-metal conta como um elétron por metal, uma ligação dupla conta como dois elétrons por metal e assim por diante. Por exemplo, no dimérico $(\text{CO})_5\text{Mn—Mn}(\text{CO})_5$, a contagem de elétrons por átomo de manganês é, por qualquer um dos métodos:

Mn	7 elétrons
5 (CO)	10 elétrons
Ligação Mn—Mn	1 elétron
Total	<u>18 elétrons</u>

As contagens de elétrons para os ligantes comuns, de acordo com ambos os esquemas, encontram-se na [Tabela 13.1](#).

TABELA 13.1 Esquemas de contagem de elétrons para ligantes comuns

Ligante	Método A	Método B
H	2 (H^-)	1
Cl, Br, I	2 (X^-)	1
OH, OR	2 (OH^- , OR^-)	1
CN	2 (CN^-)	1
CH_3 , CR_3	2 (CH_3^- , CR_3^-)	1
NO (M—N—O angular)	2 (NO^-)	1
NO (M—N—O linear)	2 (NO^+)	3
CO, PR_3	2	2
NH_3 , H_2O	2	2
= CRR' (Carbeno)	2	2
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ (Etileno)	2	2
CNR	2	2
= O, = S	4 (O^{2-} , S^{2-})	2
$\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5$ (π -alila)	4 (C_3H_5^-)	3
$\equiv\text{CR}$ (Carbino)	3	3
$\equiv\text{N}$	6 (N^{3-})	3
Etilenodiamina (en)	4 (2 por nitrogênio)	4

(continua)

TABELA 13.1 Esquemas de contagem de elétrons para ligantes comuns (cont.)

Ligante	Método A	Método B
Bipiridina (bipy)	4 (2 por nitrogênio)	4
Butadieno	4	4
η^5 -C ₅ H ₅ (Ciclopentadienilo)	6 (C ₅ H ₅ ⁻)	5
η^6 -C ₆ H ₆ (Benzeno)	6	6
η^7 -C ₇ H ₇ (Ciclo-heptatrienila)	6 (C ₇ H ₇ ⁺)	7

EXEMPLO 13.2

Os dois métodos de contagem de elétrons são ilustrados para os complexos a seguir.

Método A			Método B		
ClMn(CO) ₅	Mn(I)	6 e ⁻	Mn	7 e ⁻	
	Cl ⁻	2 e ⁻	Cl	1 e ⁻	
	5 CO	10 e ⁻	5 CO	10 e ⁻	
		18 e ⁻		18 e ⁻	
(η^5 -C ₅ H ₅) ₂ Fe	Fe(II)	6 e ⁻	Fe	8 e ⁻	
(Ferroceno)	2 η^5 -C ₅ H ₅ ⁻	12 e ⁻	2 η^5 -C ₅ H ₅	10 e ⁻	
		18 e ⁻		18 e ⁻	
[Re(CO) ₅ (PF ₃)] ⁺	Re(I)	6 e ⁻	Re	7 e ⁻	
	5 CO	10 e ⁻	5 CO	10 e ⁻	
	PF ₃	2 e ⁻	PF ₃	2 e ⁻	
	Carga +	*	Carga +	-1 e ⁻	
		18 e ⁻		18 e ⁻	
[Ti(CO) ₆] ²⁻	Ti(2-)	6 e ⁻	Ti	4 e ⁻	
	6 CO	12 e ⁻	6 CO	12 e ⁻	
	Carga 2-	*	Carga 2-	2 e ⁻	
		18 e ⁻		18 e ⁻	

*A carga no íon é contabilizada na atribuição do estado de oxidação de metais.

O método de escolha para contagem de elétrons é uma questão de preferência individual. O método A inclui o estado de oxidação formal do metal; o método B não inclui. O método B pode ser mais simples de usar para ligantes tendo sistemas π estendidos. Por exemplo, os ligantes η^5 têm uma contagem de elétrons de 5, os ligantes η^3 uma contagem de elétrons de 3, e assim por diante. Como nenhuma das descrições descreve a ligação no sentido real, esses métodos devem, como a abordagem de elétron-ponto de Lewis na química do grupo principal, ser considerados principalmente ferramentas de documentação eletrônica. Medidas físicas são necessárias para fornecer evidências sobre a distribuição real dos elétrons nas moléculas. É melhor selecionar um método e usá-lo de forma constante.

Em ligantes como CO que podem interagir com os átomos de metal de várias maneiras, o número de elétrons contados baseia-se geralmente na doação σ . Por exemplo, embora o CO seja um aceptor- π e doador- π (fraco), sua contagem de doação de elétrons de 2 é baseada apenas na sua capacidade de doador- σ . No entanto, as capacidades de aceptor- π e doador- π dos ligantes têm efeitos significativos sobre o grau ao qual a regra 18 elétrons é susceptível de ser obedecida. Sistemas π orgânicos cíclicos e lineares interagem com metais de formas mais complicadas, discutidas mais adiante neste capítulo.

EXERCÍCIO 13.1

Determine as contagens de elétrons de valência para os metais de transição nos seguintes complexos:

- [Fe(CO)₄]²⁻
- [(η^5 -C₅H₅)₂Co]⁺
- (η^3 -C₃H₃) (η^5 -C₅H₅)Fe(CO)
- Co₂(CO)₈ (tem uma ligação simples Co—Co)

EXERCÍCIO 13.2

Identifique o metal de transição da primeira fileira para a seguinte espécie de 18 elétrons:

- a. $[\text{M}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)]^-$ c. $(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)\text{M}(\text{CO})_3$
 b. $\text{HM}(\text{CO})_5$ d. $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_3]_2$ (considere a ligação M—M simples)

13.3.2 Por que 18 elétrons?

Uma lógica muito simplificada para o significado especial de 18 elétrons pode ser feita por analogia com a regra do octeto em química do grupo principal. Se o octeto representa uma configuração de subnível de elétrons de valência completa (s^2p^6), então, o número 18 representa um subnível de valência preenchido para um metal de transição ($s^2p^6d^{10}$). Embora talvez seja uma maneira útil para relacionar a configuração eletrônica à ideia de subníveis de valência de elétrons para átomos, essa analogia não fornece uma explicação sobre por que tantos complexos violam a regra dos 18 elétrons. Em particular, a lógica de subníveis de valência não faz distinção entre tipos de ligantes (por exemplo, doadores- σ , aceptores- π). Essa distinção é importante na determinação de quais complexos obedecem e quais violam a regra.

Um bom exemplo de um complexo que adere à regra dos 18 elétrons é $\text{Cr}(\text{CO})_6$. Os orbitais moleculares de interesse nesta molécula são aquelas que resultam principalmente de interações entre os orbitais d do Cr e o doador- σ (HOMO) e orbitais aceptores- π (LUMO) dos seis ligantes CO.

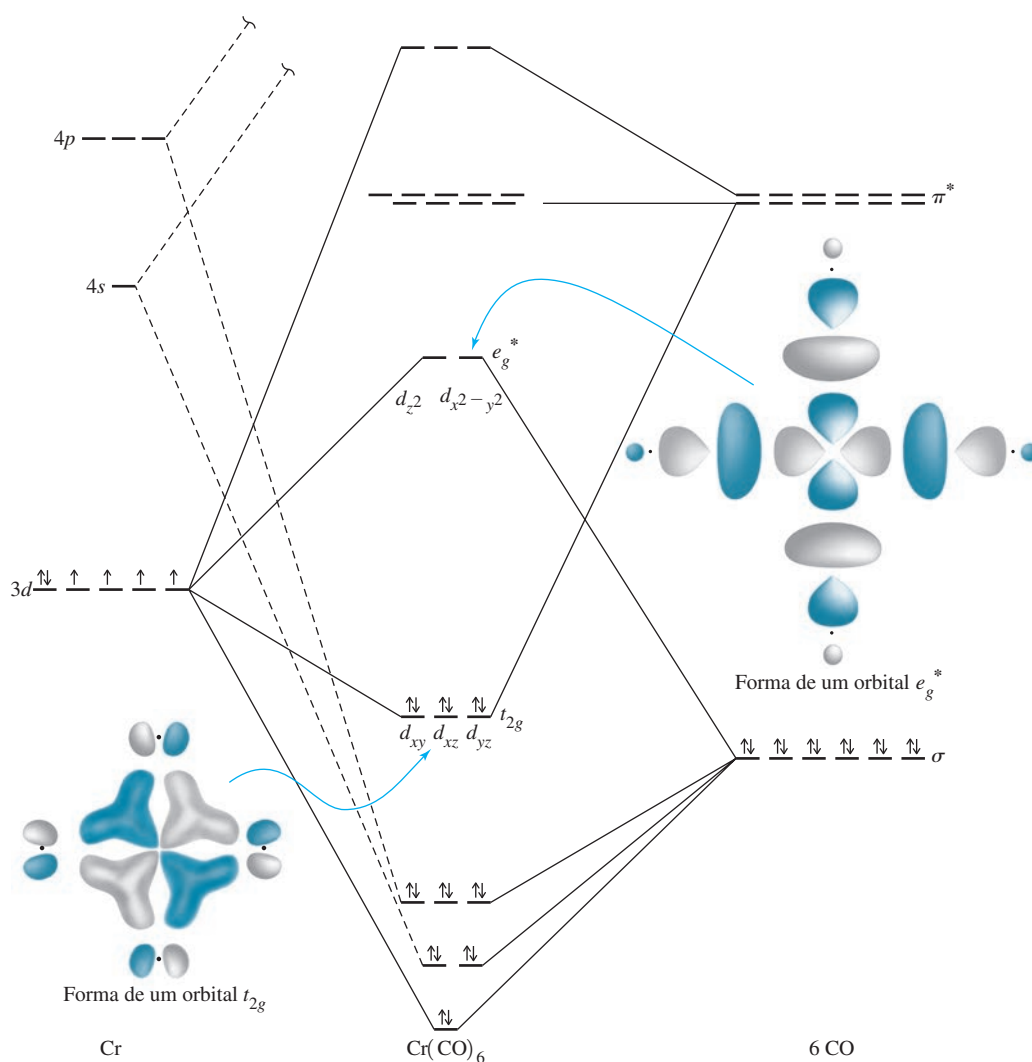


FIGURA 13.8 Níveis de energia dos orbitais moleculares de $\text{Cr}(\text{CO})_6$. Níveis de energia dos orbitais moleculares de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ por Gary O. Spessard e Gary L. Miessler. Reimpresso com permissão.

As energias relativas dos orbitais moleculares resultantes dessas interações são mostradas na **Figura 13.8**; um diagrama mais detalhado com base numa análise de simetria dos orbitais interagindo é apresentada na Figura 10.7.

Um átomo Cr(0) tem 6 elétrons fora de seu núcleo de gás nobre. Cada CO contribui com um par de elétrons para dar uma contagem total de 18 elétrons. No diagrama de orbitais moleculares, esses 18 elétrons aparecem como os 12 elétrons σ – os elétrons σ dos ligantes CO, estabilizados por sua interação com os orbitais dos metais – e os 6 elétrons t_{2g} . A adição de um ou mais elétrons para $\text{Cr}(\text{CO})_6$ iria preencher os orbitais e_g , que são antiligantes. A consequência seria a desestabilização da molécula. A remoção de elétrons de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ iria despovoar os orbitais t_{2g} , que são ligantes como consequência da forte capacidade aceptora- π dos ligantes CO. Uma diminuição da densidade eletrônica nestes orbitais também tende a desestabilizar o complexo. O resultado é que a configuração de 18 elétrons para esta molécula é a mais estável.

Considerando moléculas hexacoordenadas de geometria octaédrica, conseguiremos ter uma melhor reflexão de quando podemos esperar que a regra dos 18 elétrons seja mais válida. $\text{Cr}(\text{CO})_6$ obedece a regra por causa de dois fatores: a forte capacidade doador- σ de CO aumenta a energia dos orbitais e_g , tornando-os consideravelmente antiligantes (e aumenta a energia dos elétrons que excedam 18). E a forte capacidade aceptora- π de CO baixa a energia dos orbitais t_{2g} , tornando-os ligantes (e reduzindo as energias dos elétrons 13 a 18). Ligantes que são tanto fortes doadores- σ e aceptores- π , portanto, devem ser os mais eficazes para forçar a aderência à regra dos 18 elétrons. Outros ligantes, incluindo alguns ligantes orgânicos, não têm estas características. Seus compostos podem ou não aderir à regra.

Exemplos de exceções podem ser notados. $[\text{Zn}(\text{en})_3]^{2+}$ é uma espécie de 22 elétrons; e possui ambos os orbitais t_{2g} e e_g^* preenchidos. Embora en (etilenodiamina) seja um bom doador- σ , não é um doador tão forte quanto CO. Como resultado, os elétrons nos orbitais e_g não são suficientemente antiligantes para causar desestabilização significativa do complexo, e a espécie de 22 elétrons, com 4 elétrons em orbitais e_g , é estável. Um exemplo de uma espécie de 12 elétrons é TiF_6^{2-} . Nesse caso, o ligante flúor é um doador- π , bem como um doador- σ . A capacidade de doador- π de F^- desestabiliza os orbitais t_{2g} do complexo, tornando-os ligeiramente antiligantes. A espécie TiF_6^{2-} tem 12 elétrons em orbitais σ ligantes e nenhum elétron nos orbitais antiligantes t_{2g} ou e_g^* . Essas exceções à regra dos 18 elétrons são mostradas esquematicamente na **Figura 13.9**.⁸

O mesmo tipo de argumento pode ser usado para complexos de outras geometrias. Na maioria dos casos, há uma configuração de 18 elétrons de estabilidade especial para complexos de ligantes fortemente aceptores- π . Exemplos incluem a geometria trigonal-bipiramidal, como $\text{Fe}(\text{CO})_5$ e a geometria tetraédrica, como $\text{Ni}(\text{CO})_4$. A exceção mais comum é a geometria quadrado-planar, em que uma configuração de 16 elétrons pode ser a mais estável, especialmente para complexos de metais de d^8 .

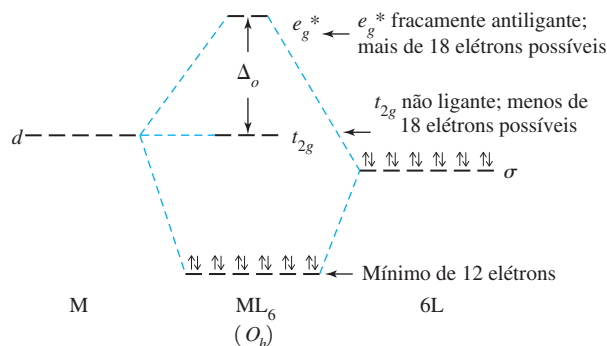
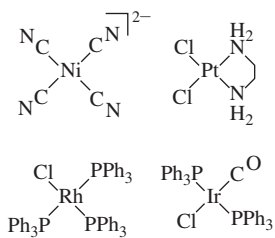


FIGURA 13.9 Exceções à regra dos 18 elétrons.

13.3.3 Complexos quadrado-planares

São exemplos de complexos quadrado-planares os complexos de 16 elétrons d^8 mostrados na Figura 13.10. Para entender por que complexos quadrado-planares de 16 elétrons podem ser especialmente estáveis, é necessário examinar os orbitais moleculares de um complexo. Um diagrama de energia para os orbitais moleculares da molécula quadrado-planar de fórmula ML_4 , onde L é um ligante que pode funcionar tanto como doador- σ quantoceptor- π é mostrado na Figura 13.11. Um diagrama detalhado mostrando a análise da simetria dos orbitais interagindo encontra-se na Figura 10.16.

Os quatro orbitais moleculares de menor energia neste diagrama resultam de interações entre os orbitais doadores- σ de ligantes e os orbitais metálicos $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} , p_x e p_y . Estes orbitais moleculares são preenchidos por 8 elétrons dos ligantes. Os próximos quatro orbitais também são levemente ligantes, não ligantes, ou ligeiramente antiligantes, derivados principalmente dos orbitais metálicos d_{xz} , d_{yz} , d_{xy} e d_{z^2} .^{VI} Esses orbitais são ocupados por um máximo de 8 elétrons do metal.^{VII} Elétrons adicionais ocupariam um orbital derivado da interação antiligante de um orbital metálico $d_{x^2-y^2}$ com os orbitais doadores- σ dos ligantes (o orbital $d_{x^2-y^2}$ aponta diretamente para os ligantes; sua interação antiligante é a mais forte). Consequentemente, para complexos quadrado-planares com ligantes tendo características tanto de doador- σ quanto deceptor- π , uma configuração de 16 elétrons é mais estável que uma configuração de 18 elétrons. Complexos quadrado-planares de dezesseis elétrons podem ser capazes de aceitar um ou dois ligantes nos sítios de coordenação vacantes (ao longo do eixo z) para alcançar uma configuração de 18 elétrons. Essa é uma reação comum dos complexos quadrado-planares de 16 elétrons (Capítulo 14).



Complexo de Wilkinson Complexo de Vaska

FIGURA 13.10 Exemplos de complexos d_8 quadrado-planares.

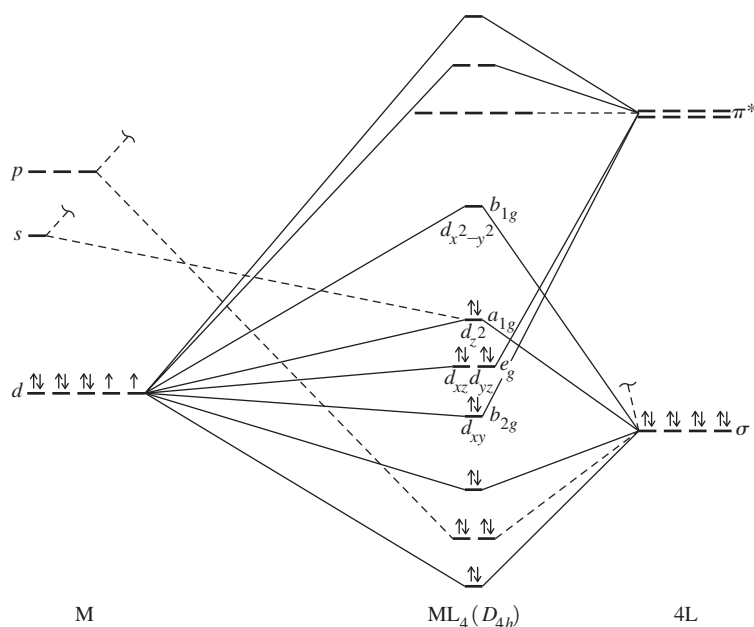


FIGURA 13.11 Níveis de energia dos orbitais moleculares para os complexos quadrado-planares.

^{VI} O orbital d_{z^2} tem simetria A_{1g} e interage com um orbital de grupo A_{1g} . Se fosse o único orbital do metal com essa simetria, o orbital molecular rotulado d_{z^2} na Figura 13.11 seria antiligante. No entanto, o próximo orbital s de energia superior do metal também tem simetria A_{1g} . Quanto maior for o grau ao qual esse orbital está envolvido, menor será a energia do orbital molecular.

^{VII} As energias relativas de todos os quatro orbitais dependem da natureza dos ligantes específicos e do metal envolvido; em alguns casos na Figura 10.16, a capacidade dos ligantes doarem π pode fazer a ordem dos níveis de energia ser diferente da mostrada na Figura 13.11.

enchido ou híbrido. O monóxido de carbono também tem dois orbitais π^* vacantes (o LUMO). Estes também têm lóbulos maiores no carbono do que no oxigênio. Um átomo de metal tendo elétrons em um orbital d de simetria adequado pode doar densidade eletrônica para esses orbitais π^* . Estas interações doador- σ e aceitador- π são ilustradas na Figura 13.13.

O efeito global é sinérgico. CO pode doar densidade eletrônica através de um orbital σ para um átomo de metal. Quanto maior for a densidade de elétrons no metal, mais eficaz ele pode devolver a densidade eletrônica para os orbitais π^* de CO. O efeito líquido pode ser uma forte ligação entre o metal e CO. No entanto, a força de ligação deste depende de vários fatores, incluindo a carga sobre o complexo e o ambiente ligante do metal.

EXERCÍCIO 13.4

N_2 tem orbitais moleculares bastante semelhantes aos do CO, como mostrado na Figura 13.12. Você espera que N_2 seja um aceitador π mais forte ou mais fraco do que CO?

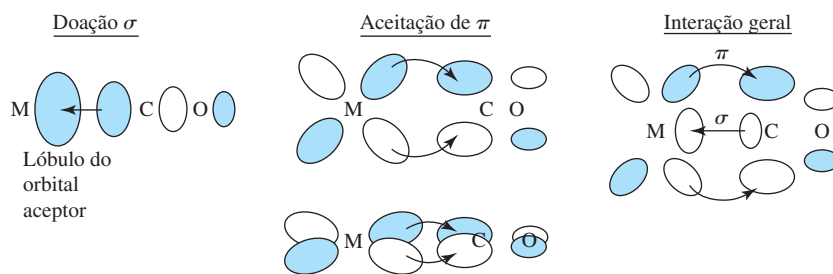


FIGURA 13.13 Interações σ e π entre CO e um átomo de metal.

Se esta imagem de ligação entre CO e os átomos metálicos for correta, deve ser apoiada por evidências experimentais. Duas fontes de tais evidências são a espectroscopia infravermelha e a cristalografia de raios X. Primeiro, qualquer alteração da ligação entre o carbono e o oxigênio deve refletir-se na vibração de estiramento C—O, como observado por IV. O estiramento C—O nos complexos organometálicos é frequentemente muito intenso (o estiramento das ligações C—O resulta em uma alteração substancial no momento dipolar), e sua energia, muitas vezes, fornece informações valiosas sobre a estrutura molecular. O monóxido de carbono livre tem um estiramento C—O em 2143 cm^{-1} . $\text{Cr}(\text{CO})_6$, por outro lado, tem seu estiramento C—O em 2000 cm^{-1} . A menor energia para o modo de estiramento significa que a ligação C—O é mais fraca em $\text{Cr}(\text{CO})_6$.

A energia necessária para alongar uma ligação é proporcional a $\sqrt{\frac{k}{\mu}}$, onde k = constante de força e μ = massa reduzida. Para átomos de massa m_1 e m_2 , a massa reduzida é dado por

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

Quanto mais forte for a ligação entre dois átomos, maior será a constante de força. Consequentemente, maior será a energia necessária para alongar a ligação e maior a energia da banda correspondente (maior o número de onda, em cm^{-1}) no espectro infravermelho. Da mesma forma, quanto mais massivos forem os átomos envolvidos na ligação, refletido em uma maior redução da massa, menos energia será necessária para alongar a ligação e menor a energia de absorção no espectro infravermelho.

Seria esperado que tanto a doação σ (que doa a densidade eletrônica de um orbital ligante em CO) quanto a aceitação de π (que coloca a densidade de elétrons nos orbitais antiligantes C—O) enfraquecessem a ligação C—O e diminuíssem a energia necessária para alongar essa ligação.

Evidências adicionais são fornecidas por cristalografia de raios X. No monóxido de carbono, a distância C—O foi medida em 112,8 pm. Era esperado que o enfraquecimento da ligação C—O fizesse esta distância aumentar. Tal aumento na distância de ligação é encontrado

em complexos contendo CO, com distâncias C—O de aproximadamente 115 pm para muitas carbonilas. Embora tais medições forneçam valores definitivos das distâncias de ligação, na prática é muito mais conveniente usar espectros infravermelhos para obter dados sobre a força das ligações C—O.

A carga sobre um complexo carbonila também se reflete em seu espectro infravermelho. Cinco hexacarbonilas isoeletrônicas têm as seguintes bandas de estiramento C—O (compare com $\nu(\text{CO}) = 2143 \text{ cm}^{-1}$ para o CO livre).^{VIII}

Complexo	$\nu(\text{CO}), \text{cm}^{-1}$
$[\text{Ti}(\text{CO})_6]^{2-}$	1748
$[\text{V}(\text{CO})_6]^{-}$	1859
$\text{Cr}(\text{CO})_6$	2000
$[\text{Mn}(\text{CO})_6]^{+}$	2100
$[\text{Fe}(\text{CO})_6]^{2+}$	2204

Destas cinco, $[\text{Ti}(\text{CO})_6]^{2-}$ contém o metal mais altamente reduzido, formalmente contendo $\text{Ti}(2-)$. Isso significa que o titânio tem a menor capacidade de atrair elétrons e a maior tendência para doar densidade eletrônica de volta para CO. As cargas formais sobre os metais aumentam de -2 para $[\text{Ti}(\text{CO})_6]^{2-}$ até $+2$ para $[\text{Fe}(\text{CO})_6]^{2+}$. O titânio em $[\text{Ti}(\text{CO})_6]^{2-}$, com a carga formal mais negativa, tem a tendência mais forte para doar para CO. A consequência é a forte população dos orbitais π^* do CO em $[\text{Ti}(\text{CO})_6]^{2-}$ e a redução da força da ligação C—O. Em geral, quanto mais negativa for a carga sobre as espécies organometálicas, maior será a tendência do metal para doar elétrons para os orbitais π^* de CO e menor a energia da vibrações de estiramento C—O.^{IX}

EXERCÍCIO 13.5

Preveja qual dos complexos $[\text{V}(\text{CO})_6]^{-}$, $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ou $[\text{Mn}(\text{CO})_6]^{+}$ tem a ligação C—O mais curta.

Como é possível que complexos carbonílicos catiônicos como $[\text{Fe}(\text{CO})_6]^{2+}$ tenham bandas de estiramento C—O com ainda mais energia do que as do CO livre? Parece evidente que o ligante CO não exerça atividade π -aceptora significativa nestes complexos, então o enfraquecimento da ligação C—O por essa interação deve ser mínimo, mas como a força da ligação *aumenta*? Os cálculos demonstraram que um efeito de polarização causado pelo cátion metálico desempenha um papel importante nestes cátions carbonílicos.⁹

No CO livre, os elétrons são polarizados em direção ao oxigênio mais eletronegativo. Por exemplo, os elétrons nos orbitais π concentram-se mais perto do átomo de oxigênio do que do carbono. A presença de um cátion de metal de transição reduz a polarização na ligação C—O atraindo os elétrons ligantes:



A consequência é que os elétrons do complexo de carga positiva são compartilhados mais igualmente pelo carbono e o oxigênio, dando origem a uma ligação mais forte e um estiramento C—O de maior energia.

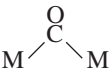
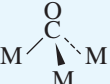
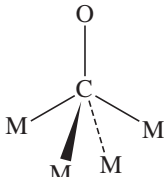
Pontes de CO

Muitos casos são conhecidos em que CO forma pontes entre dois ou mais metais. Muitos modos de pontes são conhecidos ([Tabela 13.2](#)).

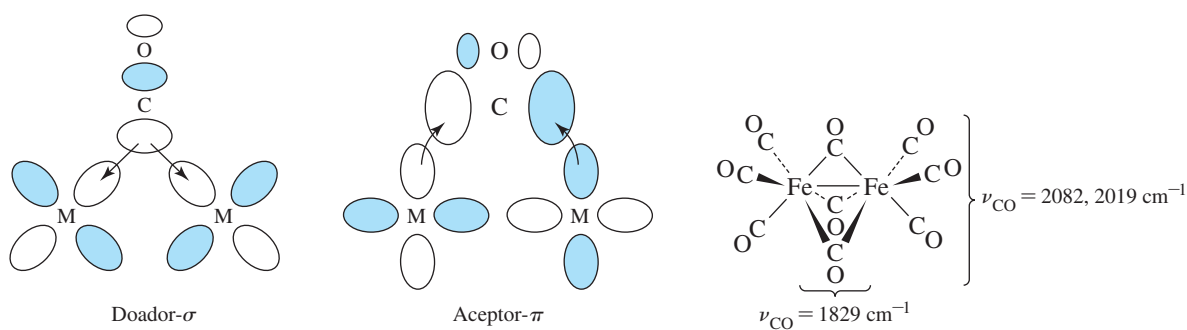
^{VIII} As posições das vibrações de estiramento C—O nos íons podem ser afetadas por interações com solventes ou contraíons, e espectros de compostos sólidos e em solução podem ser ligeiramente diferentes.

^{IX} Para obter uma revisão dos ânions carbonila de metais e outros complexos contendo metais em estados de oxidação negativos, consulte J. E. Ellis, *Organometallics*, **2003**, 22, 3322 and *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 3167.

TABELA 13.2 Modos de formação de ponte de CO

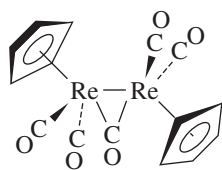
Tipo de CO	Intervalo aproximado para $\nu(\text{CO})$ em complexos neutros (cm^{-1})
CO livre	2143
M—CO terminal	1850–2120
Simétrico ^a μ_2 —CO 	1700–1860
Simétrico ^a μ_3 —CO 	1600–1700
μ_4 —CO 	< 1700 (poucos exemplos)

*Formações de pontes μ_2 - e μ_3 -CO assimétricas também são conhecidas.

**FIGURA 13.14** Formação de pontes CO.

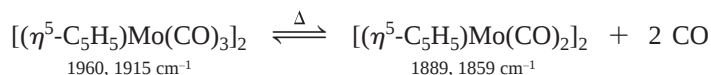
O modo ponte é fortemente correlacionado com a posição da banda de estiramento do C—O. Nos casos em que o CO faz pontes com dois átomos de metal, ambos os metais podem contribuir para a densidade eletrônica nos orbitais π^* do CO, para enfraquecer a ligação C—O e diminuir a energia de estiramento. Consequentemente, o estiramento C—O para o CO com ponte dupla situa-se em uma energia muito mais baixa do que para COs terminais. Um exemplo é mostrado na [Figura 13.14](#). A interação de três átomos de metal com um CO com ponte tripla enfraquece ainda mais a ligação C—O. A banda no infravermelho para o estiramento C—O é ainda menor do que no caso da ponte dupla. (Por comparação, os estiramentos da carbonila em moléculas orgânicas são tipicamente na faixa 1700 a 1850 cm^{-1} , com muitas cetonas alquila próximas de 1700 cm^{-1} .)

Comumente, os ligantes carbonila terminais e em pontes podem ser considerados doadores de dois elétrons, com os elétrons doados compartilhados por átomos de metal nos casos de pontes. Por exemplo, no complexo à esquerda, o CO em ponte é um doador global de dois elétrons, com um único elétron doado para cada metal. A contagem de elétrons para cada átomo de Re de acordo com o método B é



Re	7 e ⁻
$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$	5 e ⁻
2 (CO) (terminal)	4 e ⁻
$\frac{1}{2}(\mu_2\text{-CO})$	1 e ⁻
Ligação M—M	1 e ⁻
Total	18 e⁻

Carbonilas formando pontes quase linearmente, tais como aquelas em $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2]_2$ são especialmente interessantes. Quando $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$ é aquecido, parte do monóxido de carbono é liberada. O produto, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2]_2$, reage prontamente com CO para reverter esta reação:¹⁰



Essa reação é acompanhada de alterações no espectro infravermelho na região CO, conforme citado acima. A ligação Mo—Mo também encurta a distância de ligação em aproximadamente 79 pm, compatível com um aumento da ordem de ligação metal-metal de 1 para 3. Os cálculos indicaram que uma importante interação é a doação de um orbital *d* do metal para o orbital π^* do CO (Figura 13.15).¹¹ Tal doação enfraquece a ligação carbono-oxigênio no ligante e resulta no deslocamento observado das bandas de estiramento C—O para energias menores.

Os espectros infravermelhos dos complexos carbonila serão discutidos em mais detalhes na Seção 13.8.

Complexos carbonílicos binários

As carbonilas binárias, que contém apenas átomos metálicos e CO, são numerosas. Complexos carbonílicos binários representativos encontram-se na Figura 13.16. A maioria destes complexos obedece à regra dos 18 elétrons. No entanto, os *cluster* compostos $\text{Co}_6(\text{CO})_{16}$ e $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ não obedecem à regra. Uma análise mais detalhada da ligação em *cluster* compostos (Capítulo 15) é necessária para explicar satisfatoriamente a contagem de elétrons nestes e em outros *cluster* compostos.

Outra carbonila binária que não obedece a regra é $\text{V}(\text{CO})_6$, de 17 elétrons. Este complexo é um dos poucos casos em que ligantes aceptores- π fortes não assumem uma configuração de 18 elétrons. Em $\text{V}(\text{CO})_6$, o vanádio aparentemente é muito pequeno para permitir um sétimo sítio de coordenação. Portanto, não é possível que haja um dímero ligado metal-metal, que daria uma configuração de 18 elétrons. No entanto, $\text{V}(\text{CO})_6$ é facilmente reduzido para $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$, um complexo de 18 elétrons.

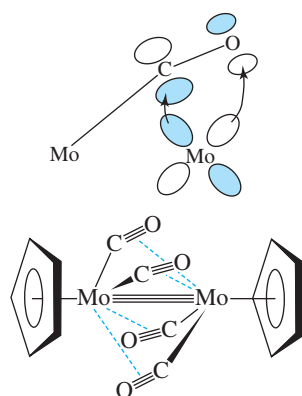
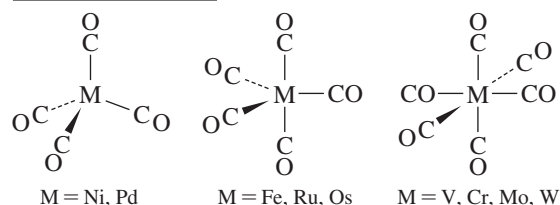


FIGURA 13.15 Formação de pontes CO em $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2]_2$.

EXERCÍCIO 13.6

Verifique se é seguida a regra dos 18 elétrons para cinco das carbonilas binárias – além de $\text{V}(\text{CO})_6$, $\text{Co}_6(\text{CO})_{16}$ e $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ mostrados na Figura 13.16.

Uma característica interessante das estruturas de complexos carbonílicos binários é que a tendência de CO para formar pontes com metais de transição diminui, conforme se vai descendo na tabela periódica. Por exemplo, em $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ há três carbonilas em pontes. Contudo, em $\text{Ru}_2(\text{CO})_9$ e $\text{Os}_2(\text{CO})_9$, há um único CO em ponte. Uma explicação possível é que os orbitais de CO nas pontes sejam menos capazes de interagir eficazmente com os átomos de metal de transição, conforme o tamanho dos metais aumenta, juntamente com os comprimentos da ligação metal-metal.

Mononuclear $[M(CO)_x]$ 

Polinucleares (CO representado por • para maior clareza)

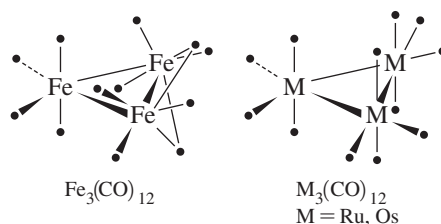
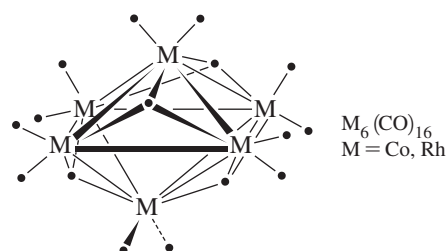
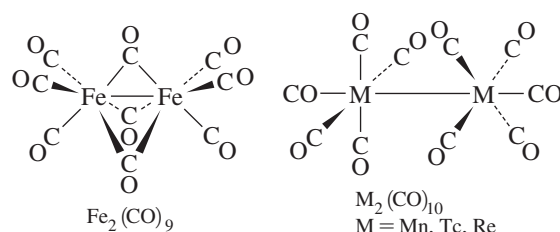
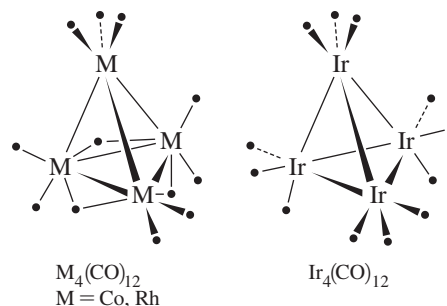
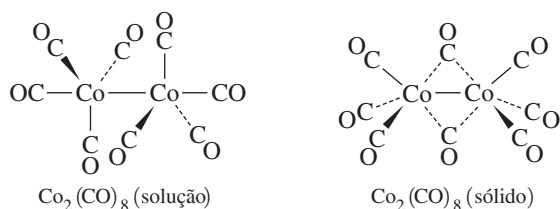
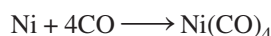
Binuclear $[M_2(CO)_x]$ 

FIGURA 13.16 Complexos de carbonila primária.

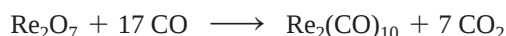
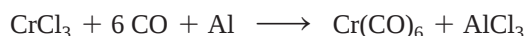
Os complexos carbonila binários podem ser sintetizados de muitas maneiras. Alguns dos métodos mais comuns são os seguintes:

1. *Reação direta de um metal de transição com CO.* As reações mais simples envolvem o níquel, que reage com o CO em temperatura ambiente e a 1 atm:



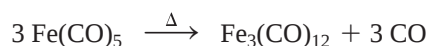
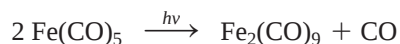
$\text{Ni}(\text{CO})_4$ é um líquido volátil, extremamente tóxico, que deve ser manuseado com bastante cuidado. Foi observado pela primeira vez no estudo do Mond da reação do CO com válvulas de níquel.¹² Como a reação pode ser revertida em alta temperatura, o acoplamento das reações direta e inversa foi utilizado comercialmente no processo Mond para a obtenção de níquel purificado de minérios. Outras carbonilas binárias podem ser obtidas da reação direta de pós metálicos com CO, mas são necessárias pressões e temperaturas elevadas.

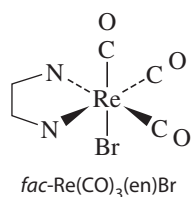
2. *Carbonilação redutiva:* a redução de um composto metálico na presença de CO e um agente redutor apropriado. Exemplos:



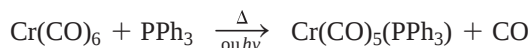
(CO atua como agente redutor na segunda reação; são necessárias alta temperatura e pressão)

3. *Reação térmica ou fotoquímica de outras carbonilas binárias.* Exemplos:





A reação mais comum de complexos carbonílicos é a dissociação do CO. Essa reação, que pode ser iniciada termicamente ou por absorção de luz ultravioleta, caracteristicamente envolve a perda de CO de um complexo de 18 elétrons para produzir um intermediário de 16 elétrons, que pode reagir de diversas maneiras, segundo a natureza do complexo e seu ambiente. Uma reação comum é a substituição do CO perdido por outro ligante, para formar uma nova espécie de 18 elétrons como produto. Por exemplo:



Esse tipo de reação, portanto, fornece uma via na qual complexos CO podem ser usados como precursores para uma variedade de complexos de outros ligantes (Capítulo 14).

Carbonilas ligadas pelo oxigênio

Um aspecto adicional do CO como um ligante merece menção: ele pode às vezes ligar-se através do oxigênio, bem como do carbono. Este fenômeno foi observado primeiro pela capacidade do oxigênio de um complexo metal-carbonila atuar como um doador para os ácidos de Lewis como AlCl_3 , com a função global do CO servindo como uma ponte entre os dois metais. Muitos exemplos são conhecidos em que CO liga-se através de seu oxigênio a átomos de metal de transição, com o arranjo C—O—metal geralmente sendo angular. A adição de um ácido de Lewis ao oxigênio resulta em enfraquecimento significativo e alongamento da ligação C—O e um deslocamento da vibração de estiramento C—O para menor energia no infravermelho. Este deslocamento observa-se tipicamente entre 100 e 200 cm^{-1} . Exemplos de carbonilas ligadas pelo O, às vezes chamadas de *isocarbonilas*, encontram-se na [Figura 13.17](#). As propriedades físicas e químicas das carbonilas ligadas pelo oxigênio foram revistas.¹³

13.4.2 Ligantes semelhantes ao CO

Vários ligantes diatômicos semelhantes ao CO são dignos de serem citados. Três deles – CS (tiocarbonila), CSe (selenocarbonila) e CTe (telurocarbonila) – são de interesse, em parte, para fins de comparação com CO. O reino dos complexos CS foi explorado extensivamente desde o primeiro complexo de tiocarbonila ser relatado em 1966,¹⁴ mas a química dos complexos contendo ligantes CSe e CTe é mais desafiadora.¹⁵ Isso ocorre, em parte, porque não existem fontes tão convenientes e acessíveis para estes dois ligantes quanto para os complexos CS (CS_2 e Cl_2CS) e complexos CO. Portanto, o número relativamente pequeno de complexos CSe e CTe não deve ser visto como uma indicação de sua estabilidade relativa. Os complexos tiocarbonila são também de interesse como possíveis intermediários nas reações de transferência de enxofre envolvidas na remoção de enxofre dos combustíveis naturais. Nos últimos anos, a química dos complexos contendo estes ligantes desenvolveu-se mais rapidamente conforme os caminhos para sua síntese foram planejados.

CS, CSe e CTe são semelhantes a CO em seus modos de ligação, pois se comportam como doadores- σ e aceptores- π e podem ligar-se aos metais em modos terminais ou em pontes. Os primeiros três ligantes normalmente funcionam como doadores- σ e aceptores- π mais fortes do que CO.¹⁶ Em vários casos, foram preparados complexos isoestruturais de ligantes CO através do CTe, proporcionando oportunidades para comparações estruturais e espectroscópicas. Dados de um conjunto de complexos de rutênio (estrutura na margem da folha) são fornecidos na [Tabela 13.3](#). A diminuição da distância rutênio — carbono em direção decrescente nesta série é compatível com o aumento da atividade aceptora π dos ligantes, preenchendo orbitais que são

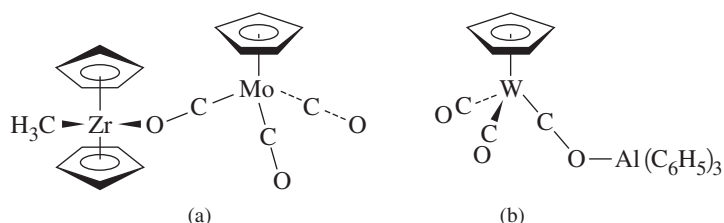
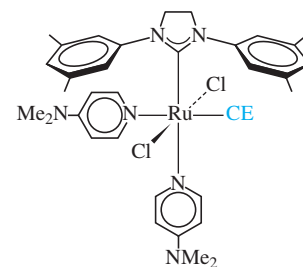


FIGURA 13.17 Carbonilas ligadas ao oxigênio.

TABELA 13.3 Complexos de CO, CS, CSe e CTe

CE	$\nu(\text{C—E}), \text{cm}^{-1}$	Distância Ru—C, nm
CO	1934	1,829
CS	1238	1,793
CSe	1129	1,766
CTe	1024	1,748

Dados de Y. Mutoh, N. Kozono, M. Araki, N. Tsuchida, K. Takano, Y. Ishii, *Organometallics*, **2010**, 29, 519.



ligantes em relação à ligação Ru—C. Embora o aumento da capacidade aceptora π dos ligantes explique parte da diminuição da frequência de estiramento C—E, o principal fator contribuinte para esse fenômeno é a massa crescente do heteroátomo E.

Outros ligantes são isoeletrônicos com CO e, não surpreendentemente, apresentam semelhanças estruturais e químicas com CO. Dois exemplos são CN^- e N_2 . Complexos de CN^- são conhecidos há mais tempo que os complexos carbonila. Complexos azuis (azul da Prússia e azul de Turnbull) que contém o íon $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ são usados como pigmentos de tintas e corantes há cerca de três séculos. O cianeto é um doador- σ mais forte e um aceptor- π substancialmente mais fraco do que CO. Em geral, fica próximo de CO nas séries espectroquímicas.^X Ao contrário da maioria dos ligantes orgânicos, que se ligam a metais em estados de baixa oxidação formal, o cianeto liga-se prontamente a metais com estados de oxidação mais elevados. Como um bom doador- σ , CN^- interage fortemente com íons metálicos carregados positivamente. Como um aceptor- π mais fraco do que o CO, em parte uma consequência da carga negativa de CN^- e a alta energia de seus orbitais π^* , o cianeto não é tão capaz de estabilizar os metais em estados de oxidação baixos. Seus compostos são frequentemente estudados no contexto da química de coordenação clássica, ao invés da química organometálica.

A descoberta de que as enzimas hidrogenase contêm CO e CN^- ligados ao ferro estimulou o interesse em complexos contendo os dois ligantes. Surpreendentemente, apenas dois complexos ferro contendo CO e CN^- e um átomo de ferro simples, $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{CN})_5]^{3-}$ (relatado em 1887) e $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{CN})]^-$ (relatado em 1974), eram conhecidos antes de 2001. O isômeros *cis* e *trans* de $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CN})_4]^{2-}$ e *fac*- $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{CN})_3]^-$ foram preparados. Dois dos complexos ligantes mistos podem ser produzidos usando-se $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{I}_2$:¹⁷



O complexo *trans*- $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CN})_4]^{2-}$ pode ser produzido pela adição de cianeto a uma solução de FeCl_2 sob uma atmosfera de CO:¹⁸



O dinitrogênio é um doador e aceptor mais fraco que CO. No entanto, complexos N_2 são de grande interesse, especialmente como possíveis intermediários em reações que podem simular os processos naturais de fixação do nitrogênio.

Complexos NO

O ligante NO (nitrosila) compartilha muitas semelhanças com CO. Como CO, ele é um doador- σ e aceptor- π e pode servir como um ligante terminal ou em ponte. Informações úteis podem ser obtidas sobre seus compostos pela análise dos seus espectros infravermelhos. Ao contrário do CO, no entanto, o NO terminal tem dois modos de coordenação comuns, linear (como CO) e angular. Exemplos de complexos NO encontram-se na **Figura 13.18**.

Uma analogia formal é frequentemente estabelecida entre os modos de ligação linear de ambos os ligantes. NO^+ é isoeletrônico com CO. Portanto, em sua ligação aos metais, NO linear é considerado pelo sistema A de contagem de elétrons como NO^+ , um doador de 2 elétrons. Pelo

^X Uma comparação entre esses ligantes em complexos ligantes mistos de Fe está em C. Loschen, G. Frenking, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 778.

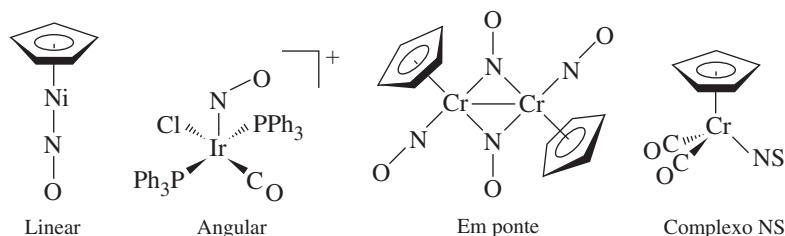


FIGURA 13.18 Exemplos de complexos NO e NS.

método do ligante neutro (B), NO linear é contado como um doador de 3 elétrons (que tem um elétron a mais do que o doador de 2 elétrons CO).

O modo de coordenação angular de NO pode ser considerado com originado formalmente de NO^- , com a geometria angular sugerindo hibridação sp^2 no nitrogênio. Pelo esquema A de contagem de elétrons, portanto, o NO angular é considerado o doador de 2 elétrons NO^- . Pelo modelo do ligante neutro, considera-se um doador de 1 elétron.

Embora esses métodos de contagem de elétrons em complexos NO sejam úteis, eles não descrevem como NO realmente liga-se aos metais. O uso de NO^+ , NO ou NO^- não necessariamente implica nos graus de caráter iônico ou covalente no NO coordenado. Esses rótulos são simplesmente meios convenientes de contagem de elétrons.

Informações úteis sobre os modos de ligação linear e angular do NO estão resumidas na **Figura 13.19**. Muitos complexos contendo cada um dos modos são conhecidos, e exemplos também são conhecidos em que NO linear e angular ocorrem no mesmo complexo. Embora a coordenação linear geralmente dê origem a vibrações de estiramento N—O em uma energia mais elevada do que o modo angular, há sobreposição suficiente nas faixas dessas bandas que os espectros infravermelhos sozinhos podem não ser suficientes para distinguir entre os dois. Além disso, a forma de empacotamento em cristais pode curvar a ligação metal—N—O consideravelmente, de 180° no modo linear de coordenação.

Um composto contendo apenas ligantes NO é conhecido, $\text{Cr}(\text{NO})_4$, uma molécula tetraédrica que é isoeletrônica com $\text{Ni}(\text{CO})_4$.^{XI} Os complexos contendo ligantes nitrosila em pontes também são conhecidos, com o ligante em ponte neutro sendo considerado formalmente como um doador de 3 elétrons. Um complexo NO, o íon nitroprussiato, $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$, foi usado como um vasodilatador no tratamento da hipertensão arterial. Seu efeito terapêutico é consequência de sua capacidade de liberar seu ligante NO. O NO age como agente vasodilatador.

Nos últimos anos, várias dezenas de compostos contendo o ligante isoeletrônico NS (tio-nitrosila) foram sintetizados. Um deles pode ser observado na Figura 13.18. Assim como NO, NS pode funcionar nos modos linear, angular e em ponte. Em geral, foi relatado que NS atua como um ligante doador- σ mais forte, mas como um aceptor π mais fraco do que NO, uma consequência da maior concentração de carga negativa no átomo de nitrogênio em NS. A diferença de polaridade dos ligantes NO e NS também leva a diferenças significativas nos espectros

	Linear	Angular
Ângulo M—N—O	$165^\circ\text{--}180^\circ$	$119^\circ\text{--}140^\circ$
ν (N—O) em moléculas neutras	$1610\text{--}1830\text{ cm}^{-1}$	$1520\text{--}1720\text{ cm}^{-1}$
Contagem de doador de elétron	2 (como NO^+) 3 (como NO neutro)	2 (como NO^-) 1 (como NO neutro)

FIGURA 13.19 Modos de ligação linear e angular para o NO.

^{XI} Compostos contendo apenas um único ligante, como NO em $\text{Cr}(\text{NO})_4$ e CO em $\text{Mo}(\text{CO})_6$, são chamados de compostos *homolépticos*.

eletrônicos dos seus complexos.¹⁹ A abrangência da química do complexo NSe (selenonitrosila) é limitada. Apenas um complexo deste ligante foi relatado.²⁰

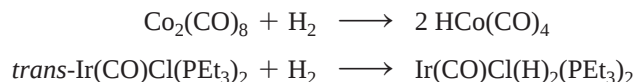
13.4.3 Complexos hidreto e di-hidrogênio

O ligante mais simples de todos os ligantes possíveis é o átomo de hidrogênio. Da mesma forma, o ligante diatômico mais simples possível é H_2 . Estes ligantes ganharam atenção, por causa de sua simplicidade aparente, como modelos para esquemas de ligação em compostos de coordenação. Além disso, os dois ligantes desempenharam papéis importantes no desenvolvimento de aplicações da química organometálica para a síntese orgânica e os processos catalíticos.

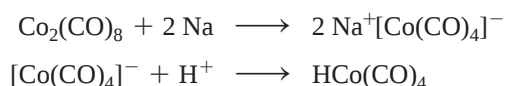
Complexos hidreto

Embora os átomos de hidrogênio formem ligações com quase todos os elementos, consideraremos especificamente os compostos de coordenação contendo H ligado a metais de transição.²¹ Como o átomo de hidrogênio tem apenas um orbital $1s$ de energia adequada para a ligação, a ligação entre H e um metal de transição deve ser uma interação σ , envolvendo orbitais metálicos s , p e/ou d . Como um ligante, H pode ser considerado um doador de 2 elétrons como hidreto (H^- , método A) ou um doador neutro de 1 elétron (átomo de H, método B).

Embora alguns complexos de metais de transição contendo apenas o ligante hidreto sejam conhecidos – um exemplo é o íon êneo-coordenado $[ReH_9]^{2-}$ (Figura 9.35), o exemplo clássico de um prisma trigonal triencapuzado²² – estamos preocupados principalmente com complexos contendo H em combinação com outros ligantes. Tais complexos podem ser produzidos em uma variedade de maneiras. Provavelmente a síntese mais comum é pela reação de um complexo de metal de transição com H_2 . Por exemplo:



Complexos de hidreto de carbonila também podem ser formados pela redução de complexos carbonila, seguida pela adição de ácido. Por exemplo:



Um dos aspectos mais interessantes da química do hidreto de metal de transição é a relação entre este ligante e a química do ligante di-hidrogênio, H_2 .

Complexos di-hidrogênio

Embora os complexos contendo moléculas de H_2 coordenadas a metais de transição tenham sido propostos há muitos anos, a primeira caracterização estrutural de um complexo de di-hidrogênio só ocorreu em 1984, quando Kubas sintetizou $M(CO)_3(PR_3)_2(H_2)$ onde $M = Mo$ ou W e $R =$ ciclo-hexila ou isopropila.²³ Subsequentemente, muitos complexos H_2 foram identificados, e a química desses ligantes desenvolveu-se rapidamente.²⁴

A ligação entre di-hidrogênio e um metal de transição pode ser descrita como mostrado na Figura 13.20. Os elétrons σ em H_2 podem ser doados para um orbital vacante apropriado no metal (tal como um orbital d ou orbital híbrido), e o orbital vacante σ^* do ligante pode aceitar a densidade eletrônica de um orbital d ocupado do metal. O resultado é um enfraquecimento global e alongamento da ligação H—H em comparação com H_2 livre. As distâncias H—H típicas em complexos contendo di-hidrogênio coordenado situam-se na faixa de 82 a 90 pm, em comparação com 74,14 pm no H_2 livre.

Este esquema de ligação leva a interessantes ramificações que são diferenciadas de outros ligantes doador-aceptor como CO. Se o metal for rico em elétrons e doar fortemente para σ^* de H_2 uma ligação H—H no ligante pode romper-se, produzindo átomos H separados. Consequentemente, a busca por complexos H_2 estáveis tem sido centrada em metais susceptíveis a serem doadores relativamente pobres, como aqueles em estados de oxidação elevados ou cercados por ligantes que atuam como fortes aceptores de elétrons. Em especial, bons aceptores π , como o CO e o NO, podem ser eficazes para estabilizar o ligante di-hidrogênio.

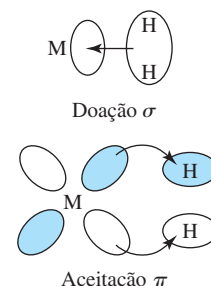


FIGURA 13.20 Ligações em complexos di-hidrogênio.

EXERCÍCIO 13.7

Explique por que $\text{Mo}(\text{PMe}_3)_5\text{H}_2$ é um diidreto (contém dois ligantes H separados), mas $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)_2(\text{H}_2)$ contém o ligante di-hidrogênio (Me = metila, R = isopropila).

Os complexos di-hidrogênio são frequentemente sugeridos como intermediários em uma variedade de reações de hidrogênio em centros de metal. Algumas destas reações são passos dos processos catalíticos de interesse comercial. À medida que este ligante torna-se mais completamente entendido, as aplicações de sua química provavelmente tornam-se extremamente importantes.

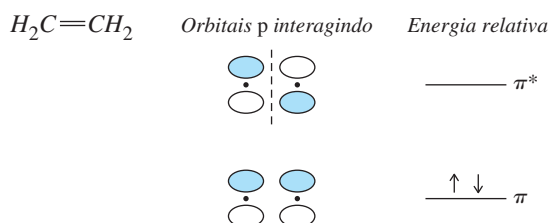
13.4.4 Ligantes tendo sistemas π estendidos

Embora seja relativamente simples descrever pictoricamente de que forma ligantes como CO e PPh_3 ligam-se a metais, explicar a ligação entre metais e ligantes orgânicos tendo sistemas π estendidos pode ser mais complexo. Por exemplo, como os anéis C_5H_5 são fixados ao Fe no ferroceno, e como o 1,3-butadieno pode se ligar aos metais? Para entender a ligação entre metais e sistemas π , temos de considerar a ligação π dentro dos ligantes em si.

Descreveremos primeiramente os sistemas π lineares e, em seguida, cíclicos para então considerarmos como as moléculas contendo tais sistemas podem ligar-se aos metais.

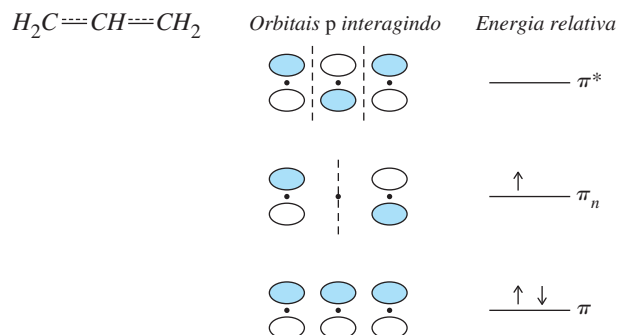
Sistemas π lineares^{XII}

O caso mais simples de uma molécula orgânica, tendo um sistema linear π é o etileno, que possui uma única ligação π resultante da interação entre dois orbitais $2p$ em seus átomos de carbono. As interações destes orbitais p resultam em um orbital π ligante e um orbital antiligante, como mostrado:



A interação antiligante tem um plano nodal perpendicular ao eixo internuclear, mas a interação ligante não tem tal plano nodal.

O próximo é o sistema π de três átomos, radical π -alila, C_3H_5 . Neste caso, existem três orbitais $2p$ a serem considerados, um de cada um dos átomos de carbono, participando do sistema π . As interações possíveis são as seguintes:

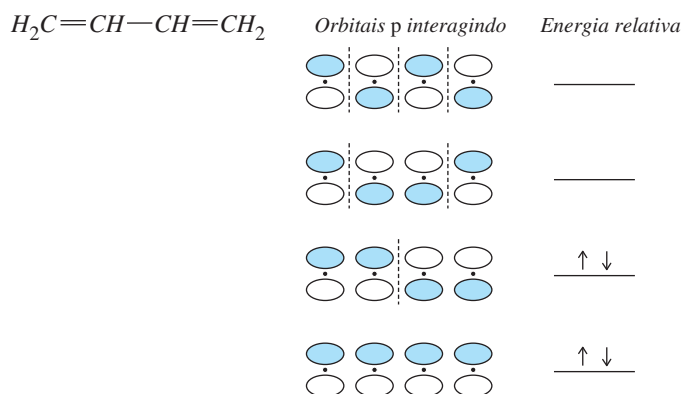


^{XII} Na presente seção, o termo “linear” é usado em sentido amplo, para incluir não apenas ligantes que possuem carbonos em uma linha reta, mas ligantes acíclicos que são angulares em carbonos sp^2 internos. Para simplificar, os diagramas também são mostrados como arranjos de linhas retas. Além disso, os orbitais p nesta seção não são desenhados em escala. Os desenhos mostram interações ligantes e antiligantes entre orbitais adjacentes, mas não usam tamanhos diferentes para indicar as contribuições relativas dos orbitais individuais para os orbitais moleculares.

O orbital molecular π de menor energia para este sistema tem os três orbitais p interagindo construtivamente, para produzir um orbital molecular ligante. O orbital não ligante (π_n) tem mais energia, nele um plano nodal corta a molécula, dividindo-a através do átomo de carbono central. Neste caso, o orbital p no carbono central não participa do orbital molecular. Um plano nodal passa através do centro deste orbital π e cancela sua participação. O orbital π^* antiligantes tem mais energia, neste há uma interação antiligante entre cada par vizinho de orbitais p do carbono.

O número de nós perpendiculares à cadeia de carbonos aumenta ao se caminhar dos orbitais de menor energia para os de maior energia. Por exemplo, no sistema π -alila, o número de nós aumenta de zero para um e para dois dos orbitais de menor para os de maior energia. Esta é uma tendência que também aparecerá nos exemplos a seguir.

O 1,3-butadieno pode existir em formas *cis* ou *trans*. Para nossos propósitos, vamos tratar os dois como sistemas lineares. O comportamento nodal dos orbitais moleculares é o mesmo em cada caso, como em um sistema linear π de quatro átomos. Os orbitais $2p$ de átomos de carbono na cadeia podem interagir de quatro maneiras, com o orbital molecular π de menor energia tendo todas as interações construtivas entre orbitais p vizinhos e a energia dos outros orbitais π aumentando com o número de nós entre os átomos.



Padrões semelhantes podem ser obtidos para mais sistemas π . Mais dois exemplos são mostrados na **Figura 13.21**. O número de orbitais moleculares π é igual ao número de carbonos no sistema π .

Sistemas π cíclicos

O procedimento para a obtenção de uma representação pictórica dos orbitais de sistemas π cíclicos dos hidrocarbonetos é semelhante ao procedimento para os sistemas lineares. O menor

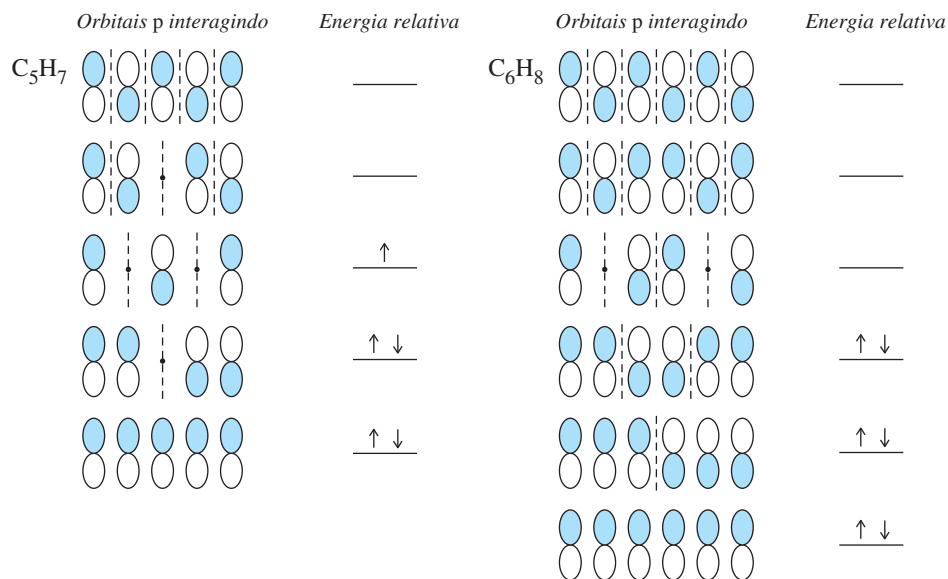
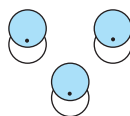
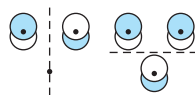


FIGURA 13.21 Orbitais π para sistemas lineares.

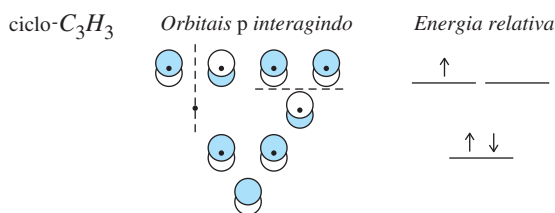
de tais hidrocarbonetos cíclicos é o *ciclo*- C_3H_3 . O orbital molecular π de menor energia para este sistema é resultante da interação construtiva entre cada um dos orbitais $2p$ no anel:



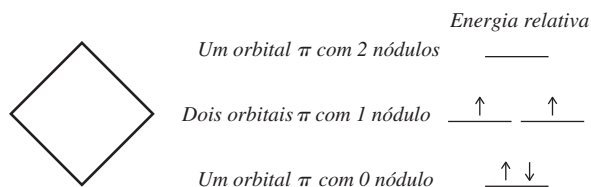
Como o número de orbitais moleculares deve ser igual ao número de orbitais atômicos usados, são necessários dois orbitais moleculares π adicionais. Cada um destes tem um único plano nodal que é perpendicular ao plano da molécula e corta a molécula. Os nódulos para estes dois orbitais moleculares são perpendiculares um ao outro:



Estes orbitais moleculares têm a mesma energia. Os orbitais moleculares π , tendo o mesmo número de nódulos nos sistemas π cíclicos de hidrocarbonetos, são degenerados (têm a mesma energia). O diagrama de orbitais moleculares π totais para *ciclo*- C_3H_3 , portanto, pode ser resumido como segue:



Uma maneira simples de determinar as interações orbitais p e as energias relativas dos sistemas π cíclicos que são polígonos regulares é desenhar o polígono com um vértice para baixo. Cada vértice corresponde então à energia relativa de um orbital molecular. Além disso, o número de planos nodais perpendiculares ao plano da molécula aumenta à medida que se vai para maior energia, com o orbital inferior tendo zero nódulos, o próximo par de orbitais com um único nódulo e assim por diante. Por exemplo, este esquema prevê que o próximo sistema π cíclico, *ciclo*- C_4H_4 (ciclobutadieno), teria orbitais moleculares da seguinte maneira.^{XIII}



Obtêm-se resultados semelhantes para outros sistemas π cíclicos. Dois deles são mostrados na **Figura 13.22**. Nesses diagramas, os planos nodais estão dispostos simetricamente. Por exemplo, no *ciclo*- C_4H_4 , os orbitais moleculares de nódulo único cortam a molécula através de lados opostos. Os planos nodais são orientados perpendicularmente um ao outro. O orbital de 2 nódulos para esta molécula também tem planos nodais perpendiculares.

Esse método pode parecer simplista, mas o comportamento nodal e as energias relativas são os mesmos que os obtidos por cálculos de orbitais moleculares. O método para a obtenção de equações para os orbitais moleculares dos hidrocarbonetos cíclicos de fórmula C_nH_n ($n = 3$ a 8) é dado por Cotton.²⁵ Em toda esta discussão, não temos demonstrado as formas reais dos orbitais moleculares π , mas dos orbitais p usados. O comportamento nodal de ambos os con-

^{XIII} Esta abordagem prevê um di-radical para ciclobutadieno (um elétron em cada orbital com 1 nódulo). Embora o ciclobutadieno em si seja muito reativo (P. Reeves, T. Devon, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, 91, 5890), complexos contendo os derivados de ciclobutadieno são conhecidos. Em 8 K, o ciclobutadieno em si foi isolado em uma matriz de argônio (O. L. Chapman, C. L. McIntosh, J. Pacansky, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 614; A. Krantz, C. Y. Lin, M. D. Newton, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 2746).

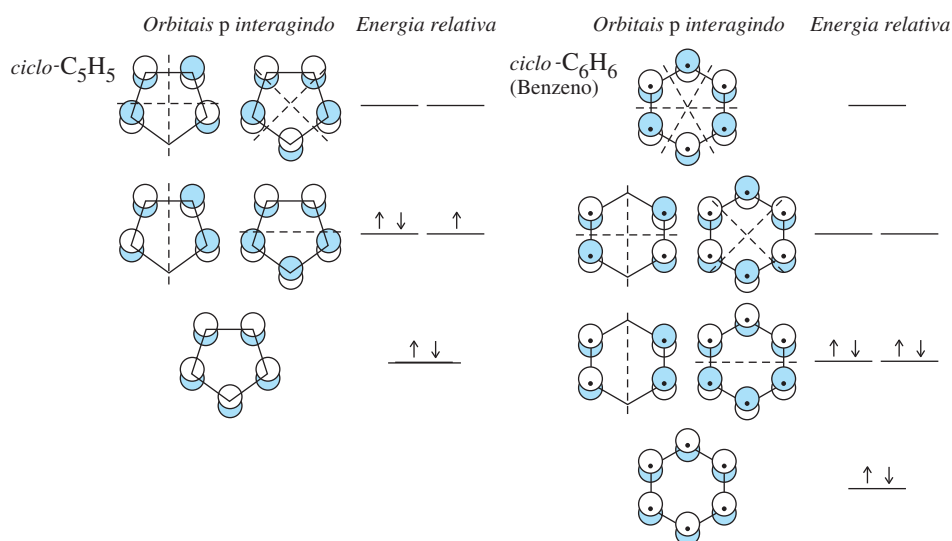


FIGURA 13.22 Orbitais moleculares para sistemas π cíclicos.

juntos (os orbitais π e os orbitais p usados) é idêntico e, portanto, suficiente para a discussão de uma ligação com metais que faremos a seguir.^{XIV}

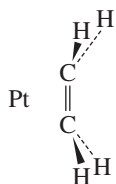
13.5 Ligação entre átomos metálicos e sistemas π orgânicos

Agora estamos prontos para considerar as interações metal-ligante envolvendo tais sistemas. Vamos começar com o mais simples dos sistemas lineares, o etileno, e concluir com o ferroceno.

13.5.1 Sistemas π lineares

Complexos π -etileno

Muitos complexos envolvem o etileno, C_2H_4 , como um ligante, incluindo o ânion do sal de Zeise, $[Pt(\eta^2-C_2H_4)Cl_3]^-$. Em tais complexos, o etileno comumente age como um ligante lateral com a seguinte geometria em relação ao metal:



Os hidrogênios em complexos de etileno são normalmente angulares, afastando-se do metal, como mostrado. O etileno doa densidade eletrônica para o metal em uma forma σ , usando o seu par de elétrons π ligantes, como mostrado na **Figura 13.23**. Ao mesmo tempo, a densidade eletrônica pode ser doada de volta para o ligante de forma π , de um orbital d do metal para o orbital π^* vacante do ligante. Este é outro exemplo do efeito sinérgico doação σ e da aceitação π encontrado anteriormente com o ligante CO.

Se essa imagem de ligação em complexos de etileno for correta, deve estar de acordo com a distância C—C medida. A distância C—C no sal de Zeise é 137,5 pm em comparação com 133,7 pm no etileno livre. O alongamento dessa ligação pode ser explicado por uma combinação dos dois fatores envolvidos na natureza sinérgica doador- σ , aceptor- π do ligante: a doação de densidade eletrônica para o metal em forma σ reduz a densidade eletrônica do π ligante dentro do ligante, enfraquecendo a ligação C—C. Além disso, a doação de volta da densidade eletrônica do metal para o orbital π^* do ligante também reduz a força de ligação C—C, preenchendo o orbital anti-ligante. O efeito líquido enfraquece e alonga a ligação C—C no ligante C_2H_4 . Além disso, as

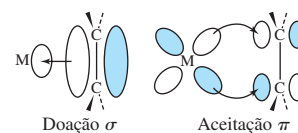


FIGURA 13.23 Ligações em complexos de etileno.

^{XIV} Os diagramas de muitos orbitais moleculares para sistemas π lineares e cíclicos podem ser encontrados em W. L. Jorgenson and L. Salem, *The Organic Chemist's Book of Orbitals*, Academic Press, New York, 1973.

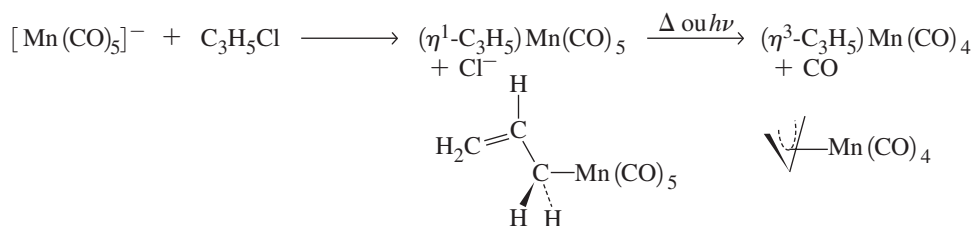
frequências vibracionais do etileno coordenado estão em menor energia do que o etileno livre. Por exemplo, o estiramento C=C no ânion do sal de Zeise encontra-se em 1516 cm^{-1} , comparado com 1.623 cm^{-1} no etileno livre.

Complexos π -alila

O grupo alila funciona mais comumente como um ligante tri-hapto, usando orbitais π deslocalizados, conforme descrito anteriormente, ou como um ligante mono-hapto, principalmente σ ligado a um metal. Exemplos destes tipos de coordenação encontram-se na **Figura 13.24**.

A ligação entre $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5$ e um átomo de metal é mostrada esquematicamente na **Figura 13.25**. O orbital π de menor energia pode doar densidade eletrônica de uma forma σ para um orbital apropriado no metal. O próximo orbital, não ligante na alila livre, pode atuar como um doador ou aceptor, dependendo da distribuição de elétrons entre o metal e o ligante. O orbital π de maior energia atua como um aceptor. Assim, pode haver interações σ e π sinérgicas entre alila e o metal. O ângulo C—C—C dentro do ligante é geralmente próximo a 120° , compatível com a hibridização sp^2 .

Os complexos alila (ou complexos de alilas substituídas) são intermediários em muitas reações, algumas das quais aproveitam-se da capacidade desse ligante para funcionar em uma forma η^3 e η^1 . A perda de CO dos complexos carbonila contendo ligantes η^1 -alila frequentemente resulta em conversão de η^1 -alila para η^3 -alila. Por exemplo:



O íon $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ desloca Cl^- do cloreto de alila, dando um produto de 18 elétrons contendo $\eta^1\text{-C}_3\text{H}_5$. O ligante alila alterna-se para tri-hapto quando um CO é perdido, preservando a contagem de 18 elétrons.

FIGURA 13.24 Exemplos de complexos alila.

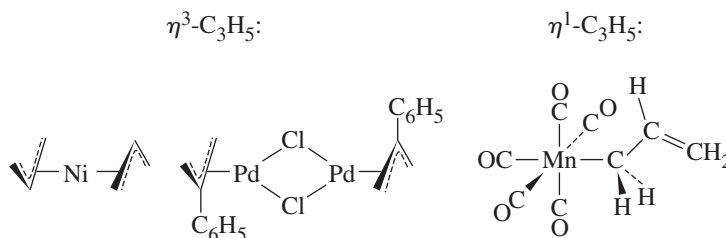
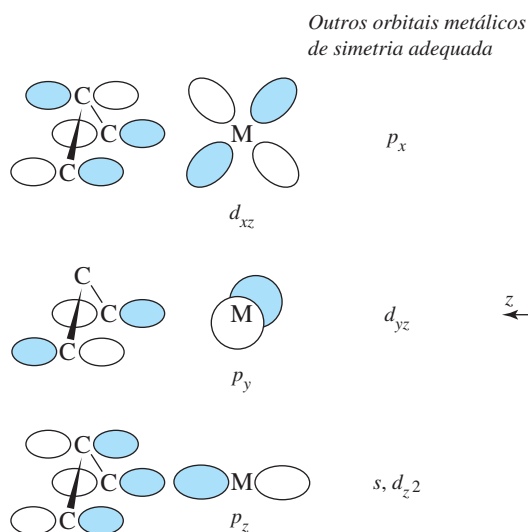


FIGURA 13.25 Ligações em complexos η^3 -alila.



Outros sistemas π lineares

Muitos outros desses sistemas são conhecidos. Vários exemplos de ligantes orgânicos tendo mais sistemas π estão na **Figura 13.26**. O butadieno e sistemas π conjugados mais longos têm a possibilidade de formar ligantes isoméricos (*cis* e *trans* para o butadieno). Ligantes cíclicos maiores podem ter um sistema π estendendo-se através de parte do anel. Um exemplo é o ciclooctadieno (COD). O isômero 1,3 tem um sistema π de 4 átomos comparável ao butadieno. O 1,5-ciclooctadieno tem duas ligações duplas isoladas, uma ou ambas as quais podem interagir com um metal de forma semelhante ao etileno.

EXERCÍCIO 13.8

Identifique os metais de transição nos seguintes complexos de 18 elétrons:

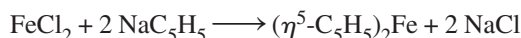
- $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{cis-}\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)\text{M}(\text{PMe}_3)_2(\text{H})$ (M = metal de transição da segunda fileira)
- $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (M = metal de transição da primeira fileira)

13.5.2 Sistemas π cíclicos

Complexos ciclopentadienila (Cp)

O grupo ciclopentadienila, C_5H_5 , pode criar ligações com metais em uma variedade de maneiras, com muitos exemplos conhecidos dos modos de ligação η^1 -, η^3 - e η^5 -. A descoberta do primeiro complexo ciclopentadienila, o ferroceno, foi um marco no desenvolvimento da química dos organometálicos e estimulou a busca por outros compostos contendo ligantes orgânicos π -ligados. Os ligantes ciclopentadienila substituídos também são conhecidos, como o $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$, frequentemente abreviado Cp^* e $\text{C}_5(\text{benzila})_5$.

O ferroceno e outros complexos ciclopentadienila podem ser preparados pela reação de sais metálicos com C_5H_5^- .^{XV}



Ferroceno, $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$

O ferroceno é o protótipo de uma série de compostos sanduíche, os metallocenos, com a fórmula $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{M}$. A contagem de elétrons no ferroceno pode ser vista de duas maneiras. Uma possibilidade é considerá-lo um complexo ferro(II) com dois íons ciclopentadieno (C_5H_5^-) de 6 elétrons; outra é visualizá-lo como ferro(0) coordenado por dois ligantes C_5H_5 neutros, com 5 elétrons. A situação real da ligação no ferroceno é mais complicada e requer uma análise das diversas interações metal-ligante. Como de costume, esperamos que os orbitais no Fe central e nos dois anéis C_5H_5 interajam, se eles tiverem simetria apropriada. Além disso, esperamos que as interações sejam mais fortes se forem entre orbitais de energia similar.

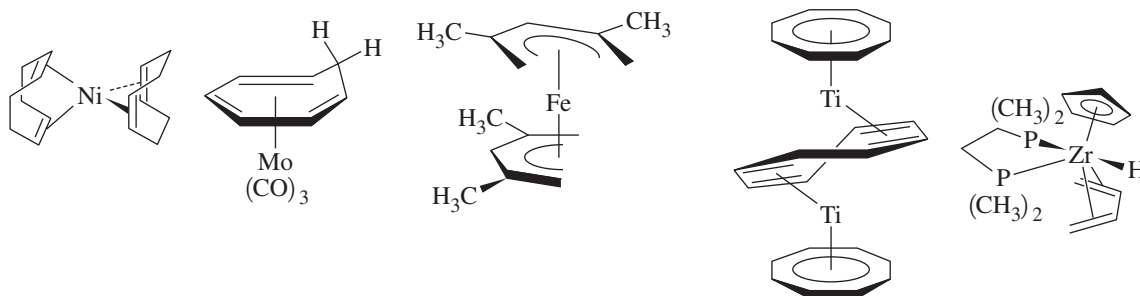
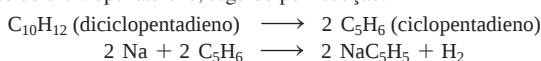


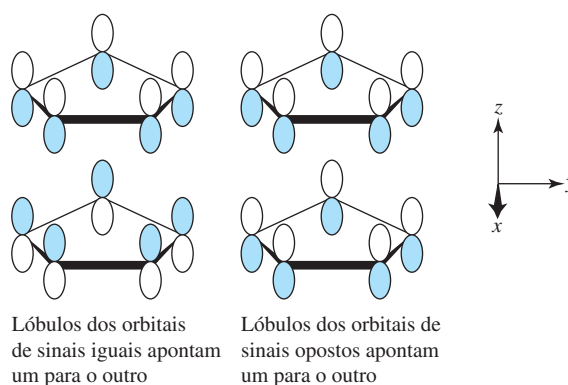
FIGURA 13.26 Exemplos de moléculas contendo sistemas lineares π .

^{XV} Soluções de NaC_5H_5 em tetra-hidrofurano estão disponíveis comercialmente. De modo alternativo, NaC_5H_5 pode ser preparado pelo craqueamento do diciclopentadieno, seguido por redução:



Para os fins de nossa análise, será útil consultar a Figura 13.22, para observar os diagramas dos orbitais moleculares π de um anel C_5H_5 . Dois desses anéis estão dispostos paralelamente no ferroceno para fazer um “sanduíche” do átomo de metal. Nossa discussão vai basear-se na conformação D_{5h} eclipsada do ferroceno, a conformação compatível com os dados da fase gasosa e de baixa temperatura sobre esta molécula.^{26,27} A mesma abordagem usando a conformação alternada produziria uma imagem orbital molecular semelhante. As descrições da ligação no ferroceno com base na simetria D_{5d} são comuns na literatura química, pois no passado acreditava-se que essa fosse a conformação mais estável da molécula.^{XVI}

Ao desenvolver os grupo orbitais para um par de anéis C_5H_5 , podemos emparelhar orbitais moleculares de mesma energia e mesmo número de nós. Por exemplo, podemos emparelhar o orbital de zero nós de um anel com o orbital de zero nós do outro.^{XVII} Nós também devemos emparelhar os orbitais moleculares, de modo que os planos nodais sejam coincidentes. Além disso, em cada par, existem duas orientações possíveis dos orbitais moleculares do anel: uma na qual os lóbulos de sinais iguais estejam apontados em direção um ao outro e aquela na qual os lóbulos de sinais opostos estejam apontados em direção um ao outro. Por exemplo, os orbitais de zero nós dos anéis C_5H_5 podem ser emparelhados das duas maneiras a seguir:

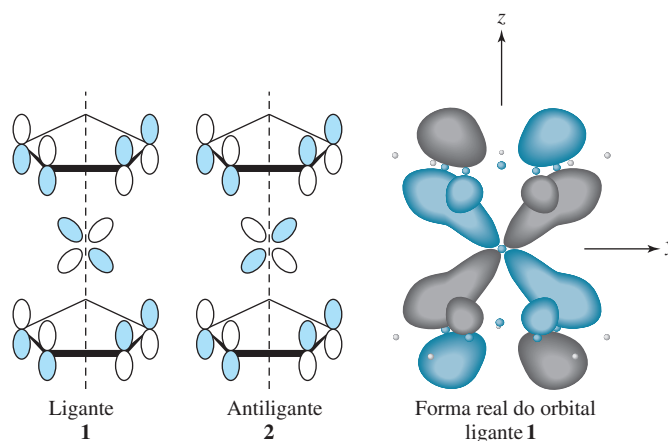


Os dez grupos de orbitais originados de ligantes C_5H_5 são mostrados na **Figura 13.27**.

O processo de desenvolvimento da imagem dos orbitais moleculares do ferroceno agora se torna um dos correspondentes dos grupos de orbitais com orbitais s , p e d de simetria apropriada no Fe.

Ilustraremos com uma dessas interações, entre o orbital d_{yz} do Fe e seu grupo orbital apropriado (os grupos de orbitais de 1 nó são mostrados na Figura 13.27). Essa interação resulta em um orbital ligante e um antiligante:

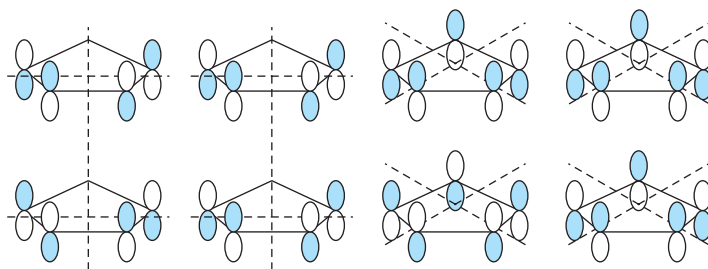
Orbitais atômicos selecionados por Gary O. Spessard e Gary L. Miessler. Reimpresso com permissão.



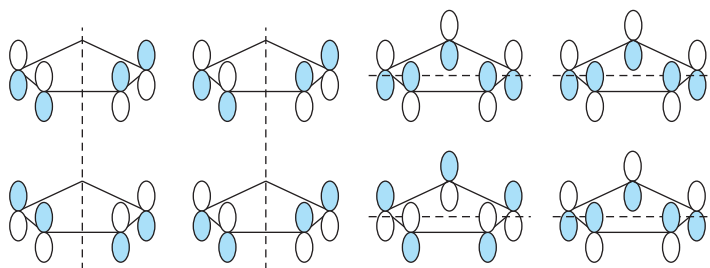
^{XVI} O $C_5(CH_3)_5$ e análogos $C_5(\text{benzila})_5$ do ferroceno têm simetria D_{5d} alternada, como vários outros metallocenos. Ver M.D. Rausch, W.-M. Tsai, J. W. Chambers, R. D. Rogers, H. G. Alt, *Organometallics*, **1989**, 8, 816. Para os cálculos que comparam as energias das conformações do ferroceno, consulte S. Coriani, A. Haaland, T. Helgaker, P. Jørgensen, *Chem Phys Chem*, **2007**, 7, 245.

^{XVII} Sem contar os planos nodais que são coplanares com anéis C_5H_5 .

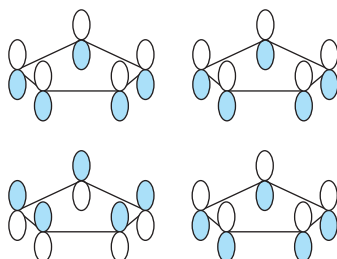
Grupos de orbitais com 2 nós



Grupos de orbitais com 1 nó



Grupos de orbitais com 0 nó

**FIGURA 13.27** Grupos de orbitais para ligantes C_5H_5 do ferroceno por Gary O. Spessard e Gary L. Miessler. Reimpresso com permissão.**EXERCÍCIO 13.9**

Determine quais orbitais no Fe são adequados para a interação com cada um dos demais grupos de orbitais na Figura 13.27.

O diagrama de nível de energia completo para os orbitais moleculares do ferroceno é mostrado na **Figura 13.28**. O orbital molecular resultante da interação ligante d_{yz} , rotulada **1** no diagrama MO, contém um par de elétrons. Seu contraparte antiligante, **2** está vazio. É um exercício útil combinar os outros grupos de orbitais da Figura 13.27 com os orbitais moleculares da Figura 13.28, para verificar as interações metal-ligante.

Os orbitais do ferroceno tendo o maior caráter de orbital d também são os maiores orbitais ocupados e os menores vazios (HOMO e LUMO). Esses orbitais são destacados no quadro da Figura 13.28. Dois orbitais, o par degenerado tendo caráter largamente d_{xy} e $d_{x^2-y^2}$, são fracamente ligantes e estão ocupados por pares de elétrons. Um, em grande parte com caráter d_{z^2} , é essencialmente não ligante e também é ocupado por um par de elétrons. E, dois, tendo caráter essencialmente d_{xy} e d_{yz} , estão vacantes. As energias relativas desses orbitais e suas interações orbital-grupo de orbital d são mostradas na **Figura 13.29**.^{XVIII, 28}

^{XVIII} As energias relativas dos três orbitais mais baixos na Figura 13.29 apresentaram controvérsias. A espectroscopia fotoelétrica UV é compatível com a ordem indicada, com o orbital tendo mais d_{z^2} ligeiramente superior em energia do que o par que tem caracteres d_{xy} e $d_{x^2-y^2}$. No entanto, um relatório relativamente recente coloca o orbital com caráter d_{z^2} abaixo em energia a esse par degenerado. A ordem desses orbitais pode ser revertida para alguns metalocenos. Ver A. Haaland, *Acc. Chem. Res.*, **1979**, 12, 415, e Z. Xu, Y. Xie, W. Feng, H. F. Schaefer III, *J. Phys. Chem. A*, **2003**, 107, 2716. The 2003. O artigo de 2003 também discute as energias orbitais para os metalocenos $(\eta^5-C_5H_5)_2V$ até $(\eta^5-C_5H_5)_2Ni$.

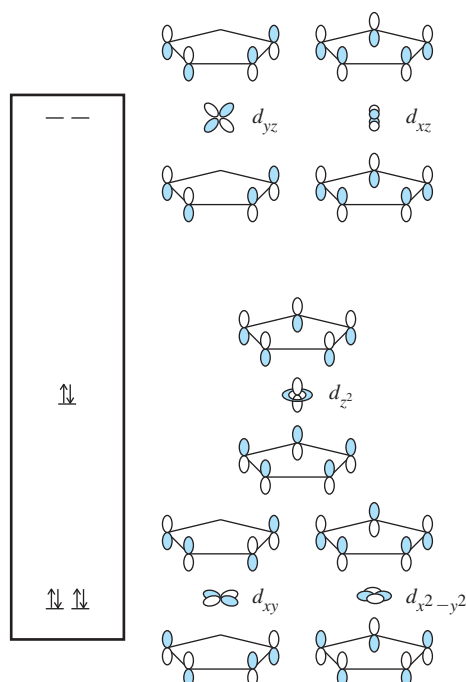


FIGURA 13.29 Orbitais moleculares do ferroceno tendo maior caráter d .

Outros metallocenos e complexos relacionados

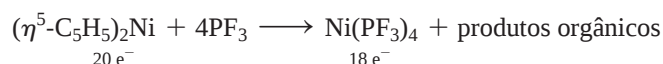
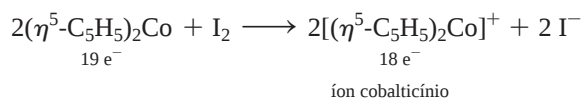
Outros metallocenos têm estruturas semelhantes, mas não necessariamente obedecem a regra. Por exemplo, cobaltoceno e niqueloceno são espécies de 19 e 20 elétrons estruturalmente semelhantes.

TABELA 13.4 Dados comparativos para metallocenos selecionados

Complexo	Contagem de elétrons	Distância M—C (pm)	ΔH para a dissociação $M^{2+}-C_5H_5^-$ (kJ mol $^{-1}$)
$(\eta^5-C_5H_5)_2Fe$	18	206,4	1470
$(\eta^5-C_5H_5)_2Co$	19	211,9	1400
$(\eta^5-C_5H_5)_2Ni$	20	219,6	1320

Os elétrons adicionais têm consequências físicas e químicas, como podem ser vistas a partir de dados comparativos na **Tabela 13.4**.

Os elétrons 19 e 20 dos metallocenos ocupam orbitais ligeiramente antiligantes (em grande parte, de caráter d_{yz} e d_{xz}). Consequentemente, a distância metal-ligante aumenta e ΔH para a dissociação metal-ligante diminui. O ferroceno mostra muito mais estabilidade química do que o cobaltoceno e o niqueloceno. Muitas das reações químicas destes últimos são caracterizadas por uma tendência para produzir produtos de 18 elétrons. Por exemplo, o ferroceno não é reativo para o iodo e raramente participa nas reações em que outros ligantes substituam o ligante ciclopentadienila. No entanto, o cobaltoceno e o niqueloceno sofrem reações para produzir produtos com 18 elétrons:



O cobalticínio reage com o hidreto e produz um composto sanduíche neutro, com 18 elétrons, no qual um ligante ciclopentadienila foi modificado para $\eta^4-C_5H_6$ (**Figura 13.30**).

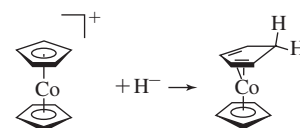
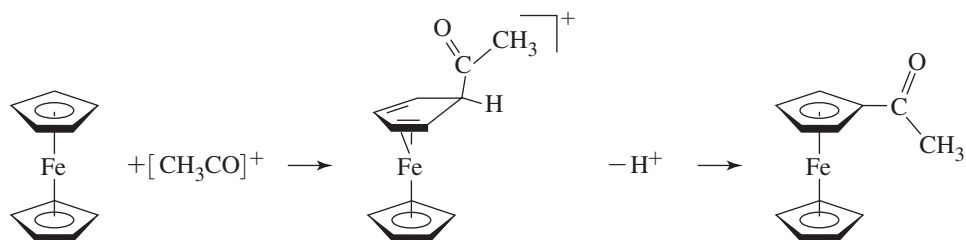


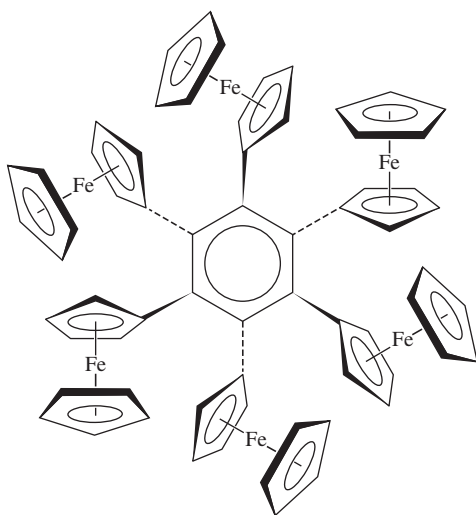
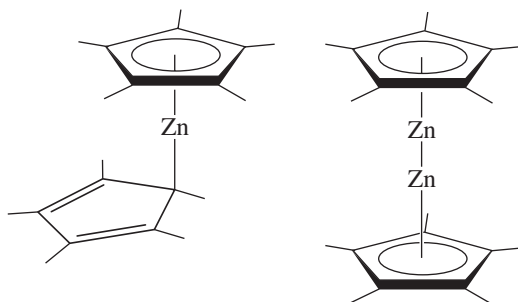
FIGURA 13.30 Reação de cobalticínio com hidreto.

FIGURA 13.31 Substituição eletrofílica da acila no ferroceno.

O ferroceno, no entanto, não é quimicamente inerte. Ele sofre uma série de reações, incluindo muitas em anéis ciclopentadienila. Um bom exemplo é o da substituição eletrofílica acila (**Figura 13.31**), uma reação em paralelo à do benzeno e seus derivados. Em geral, as reações de substituição eletrofílica aromática são muito mais rápidas para o ferroceno do que para o benzeno, uma indicação da maior concentração de densidade eletrônica nos anéis do composto sanduíche.

Entre os compostos contendo ferroceno mais interessantes temos uma molécula que foi procurada por muitos anos, antes de sua síntese em 2006, hexaferrocenilbenzeno, um tipo de “roda gigante” molecular (**Figura 13.32**). Este composto, originalmente obtido a partir da reação de hexaiodobenzeno e diferrocenilzinc, tem seis grupos ferrocenila como substituintes em um anel de benzeno.²⁹ A natureza altamente aglomerada do hexaferrocenilbenzeno é ilustrada alternando-se a disposição cima/baixo dos ferrocenos em torno do anel de benzeno, com o benzeno em si adotando uma conformação de cadeira com a alternância das distâncias C—C de 142,7 e 141,1 pm.

Os metallocenos binucleares – com dois átomos, em vez de um no centro de uma estrutura sanduíche – também são conhecidos. Talvez o mais conhecido desses metallocenos seja o decametildizincoceno, $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Zn}_2$ (**Figura 13.33**), que foi preparado a partir do decametilzincoceno, $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Zn}$, e dietilzinc.³⁰ Particularmente notável é o $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Zn}_2$, o primeiro exemplo de uma molécula estável com uma ligação zinco-zinco. Além disso, seus átomos de zinco estão em estado de oxidação +1, que é excepcionalmente raro. Entre os elementos do grupo 12, o mercúrio apresenta este estado de oxidação muito mais frequentemente do que os demais, com o íon mais conhecido de exemplo sendo o Hg_2^{2+} .^{XIX} Os compostos de cádmio e zinco quase sempre têm estes metais no estado de oxidação +2. O metalloceno $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Zn}_2$ tem anéis C_5Me_5 paralelos e uma distância zinco-zinco de 230,5 pm, compatível com uma ligação simples. Desde que este composto foi primeiramente relatado, o interesse renovado nas moléculas contendo ligações zinco-zinco produziu uma variedade de compostos interessantes.³¹

**FIGURA 13.32** Hexaferrocenilbenzeno.**FIGURA 13.33** Decametilzincoceno e decametildizincoceno.

XIX O mercúrio(I) clássico ou íon “mercuroso”.

Uma variação sobre o tema dos metallocenos e compostos sanduíche relacionados é fornecida pelo sanduíche “inverso” na **Figura 13.34**, com íons de cálcio(I) na parte externa e o ligante pi cíclico 1,3,5-trifenilbenzeno entre eles. Este composto foi preparado mais eficientemente pela reação de 1,3,5-trifenilbenzeno com cálcio ativado em solvente THF, usando quantidades catalíticas de 1-bromo-2,4,6-trifenilbenzeno.³² Embora o produto dessa reação seja altamente sensível à umidade e ao ar; e seja pirofórico, ele representa um exemplo raro de um estado de oxidação +1 entre os alcalino-terrosos.

Complexos contendo ligantes CO e ciclopentadienila

Muitos complexos são conhecidos contendo tanto ligantes Cp quanto CO. Estes incluem compostos de “meio sanduíche” como $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3$ e moléculas *cluster* maiores e diméricas. Exemplos encontram-se na **Figura 13.35**. Com relação aos complexos CO binários, os complexos de metais de transição da segunda e terceira fileira mostram uma tendência decrescente de CO atuar como um ligante em ponte.

Muitos outros ligantes pi cíclicos e lineares são conhecidos. Exemplos de complexos contendo alguns destes ligantes encontram-se na **Figura 13.36**.^{XX} Dependendo do ligante e dos requisitos de elétrons do metal (ou metais), esses ligantes podem ser capazes de criar ligações de forma mono-hapto ou poli-hapto, e podem fazer pontes com dois ou mais metais. Particularmente interessantes são os casos em que os ligantes cíclicos podem fazer ponte com metais, produzindo compostos sanduíche “de três camadas” e ainda maiores (Figura 13.1).

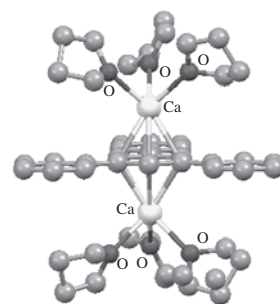


FIGURA 13.34 Um composto sanduíche inverso, $[(\text{thf})_3\text{Ca}(\mu\text{-C}_6\text{H}_3\text{-1,3,5-Ph}_3)\text{Ca}(\text{thf})_3]$. (Desenho da estrutura molecular criado a partir de dados CIF, com átomos de hidrogênio omitidos para maior clareza.)

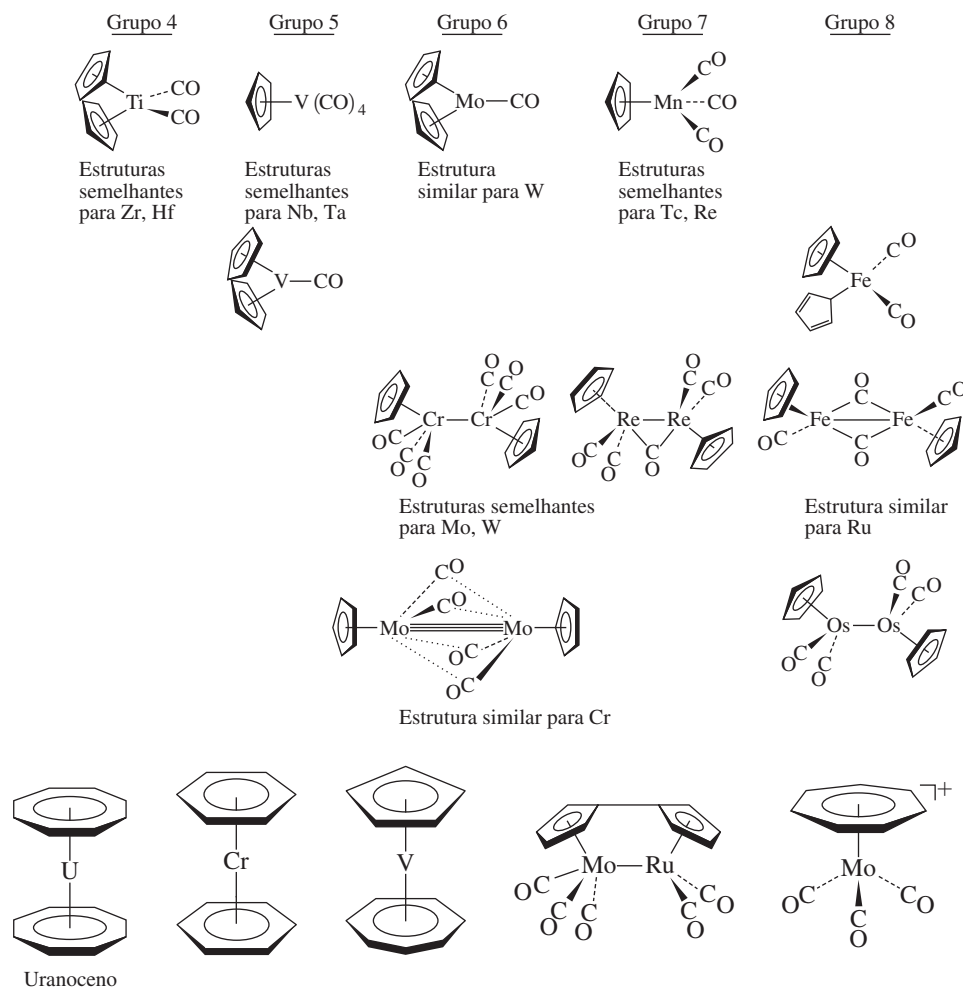


FIGURA 13.35 Complexos contendo C_5H_5 e CO.

FIGURA 13.36 Exemplos de moléculas contendo sistemas π cíclicos.

^{XX} Para relatos históricos interessantes sobre a descoberta das duas primeiras moléculas desse tipo, consulte D. Seyferth: on uranocene: *Organometallics*, **2004**, 23, 3562; sobre o dibenzenocromo: *Organometallics*, **2002**, 21, 1520 e **2002**, 21, 2800.

13.5.3 Complexos fulereno

Como sistemas π imensos, os fulerenos foram reconhecidos precocemente como ligantes de metais de transição. Compostos fulereno-metal^{XXI} foram preparados para uma variedade de metais. Estes compostos recaem em vários tipos estruturais:

- *Adutos para os oxigênios de tetróxido de ósmio.*³³

Exemplo: $C_{60}(OsO_4)(4-t\text{-butilpiridina})_2$

- *Complexos em que o fulereno em si se comporta como um ligante.*³⁴

Exemplos: $Fe(CO)_4(\eta^2-C_{60})$, $Mo(\eta^5-C_5H_5)_2(\eta^2-C_{60})$, $[(C_6H_5)_3P]_2Pt(\eta^2-C_{60})$

- *Fulerenos contendo átomos encapsulados (presos), chamados **incarcfulerenos**.* Esses podem conter um, dois, três ou quatro átomos, às vezes como moléculas pequenas, dentro da estrutura do fulereno.³⁵ Embora exemplos de não metais encapsulados sejam conhecidos, a maioria dos incarcfulerenos contém metais.

Exemplos: UC_{60} , LaC_{82} , Sc_2C_{74} , Sc_3C_{82}

- *Compostos de intercalação de metais alcalinos.*³⁶ Estes contêm íons de metais alcalinos ocupando sítios intersticiais entre os *clusters* de fulereno.

Exemplos: NaC_{60} , RbC_{60} , KC_{70} , K_3C_{60}

Esses são materiais condutores e, em alguns casos, supercondutores – como K_3C_{60} e Rb_3C_{60} – que são de interesse na ciência dos materiais. Esses são principalmente compostos iônicos. O leitor interessado deve consultar a referência citada aqui³⁷ para obter informações adicionais.

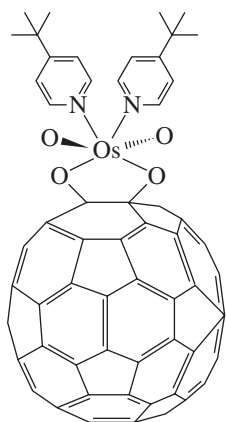


FIGURA 13.37 Estrutura de $C_{60}(OsO_4)(4-t\text{-butilpiridina})_2$.

Adutos para os oxigênios do tetróxido de ósmio³⁸

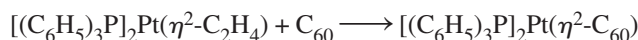
O primeiro derivado puro de fulereno a ser preparado foi $C_{60}(OsO_4)(4-t\text{-butilpiridina})_2$. A estrutura cristalina de raios X deste composto forneceu evidências diretas que a estrutura proposta para C_{60} era correta. O tetróxido de ósmio, um poderoso agente oxidante, pode intensificar as ligações duplas de muitos compostos, incluindo hidrocarbonetos aromáticos policíclicos. Quando OsO_4 reagiu com C_{60} e 4-*terc*-butilpiridina, foram formados adutos 1:1 e 2:1. O aduto 1:1 foi caracterizado por cristalografia de raios X, e tem a estrutura mostrada na **Figura 13.37**.

Fulerenos como ligantes³⁹

Como um ligante, C_{60} comporta-se principalmente como um alceno (ou areno) deficiente de elétrons, e liga-se a metais de forma di-hapto, através de uma ligação C—C na fusão de dois anéis de 6 membros (**Figura 13.38**). Também há casos em que C_{60} liga-se em uma forma penta-hapto ou hexa-hapto.

A ligação di-hapto foi observada no primeiro complexo a ser sintetizado, no qual C_{60} age como um ligante para um metal, $[(C_6H_5)_3P]_2Pt(\eta^2-C_{60})$,⁴⁰ também mostrado na Figura 13.38.

Uma rota comum para a síntese de complexos com ligantes de fulereno é por deslocamento de outros ligantes, normalmente aqueles fracamente coordenados a metais. Por exemplo, o complexo de platina na Figura 13.38 pode ser formado pelo deslocamento do etileno:



A densidade de elétrons d do metal pode doar para um orbital antiligante vacante de um fulereno. Isso afasta ligeiramente os dois carbonos envolvidos da superfície de C_{60} . Além disso, a distância entre esses carbonos é um pouco alongada como consequência dessa interação, que preenche um orbital que é antiligante com relação à ligação C—C. Esse aumento na distância de ligação C—C é análogo ao alongamento que ocorre quando o etileno e outros alcenos ligam-se a metais (Seção 13.5.1). Em alguns casos, mais de um metal podem tornar-se ligados a uma superfície de

^{XXI} Para uma revisão dos complexos metálicos de C_{60} durante o início do desenvolvimento desse campo, consulte P. J. Fagan, J. C. Calabrese, B. Malone, *Acc. Chem. Res.*, **1992**, 25, 134. Uma revisão mais recente pode ser encontrada em A. Hirsch e M. Brettreich, *Fullerenes*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2005, pp. 231–250.

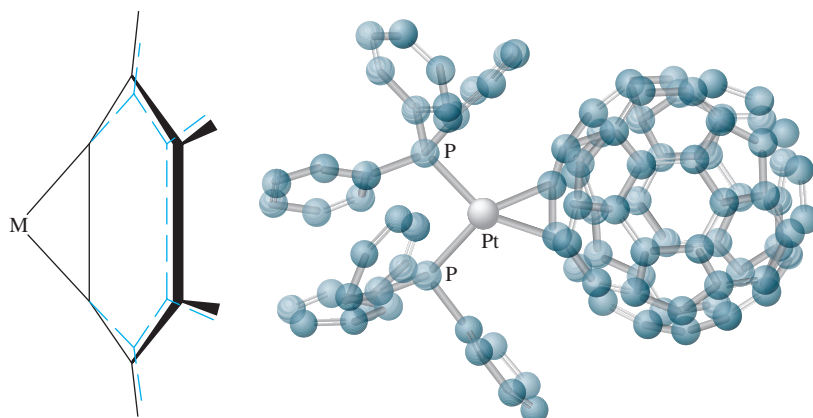


FIGURA 13.38 Ligação de C_{60} ao metal. Reimpresso com permissão. Ligação de C_{60} ao metal por Gary O. Spessard e Gary L. Miessler. Reimpresso com permissão.

fulereno. Um exemplo espetacular é $[(Et_3P)_2Pt]_6C_{60}^{41}$ mostrado na **Figura 13.39**. Nessa estrutura, as seis unidades $(Et_3P)_2Pt$ são organizadas octaetricamente em torno do C_{60} .

Complexos de outros fulerenos também foram preparados. Um exemplo é $(\eta^2-C_{70})Ir(CO)Cl(PPh_3)_2$ (**Figura 13.40**). Como é o caso dos conhecidos complexos C_{60} , a ligação ao metal ocorre na fusão de dois anéis de seis membros.

O C_{60} liga-se a metais de transição, principalmente em uma forma di-hapto, mas foi relatado pelo menos um exemplo de uma estrutura hexa-hapto. O modo de coordenação do C_{60} no *cluster* trirutênio na **Figura 13.41(a)** é mais bem descrito como $\eta^2, \eta^2, \eta^2-C_{60}$. As ligações C—C em pontes por átomos de rutênio são ligeiramente mais curtas do que as outras ligações C—C no anel de seis membros.

Híbridos de um fullereno e um ferroceno foram relatados em que um íon é parte do sanduíche entre um anel $\eta^5-C_5H_5$ e um η^5 -fulereno (**Figura 13.41(b)**). Os fulerenos usados, $C_{60}(CH_3)_5$ e $C_{70}(CH_3)_3$, têm grupos metila que aparentemente ajudam a estabilizar a estes compostos. Os grupos metila estão ligados a carbonos adjacentes ao anel de cinco membros ao qual o ferro se liga. Este pentametilfulereno também serviu para formar complexos penta-hapto com uma variedade de metais de transição (**Figura 13.41(c)**).

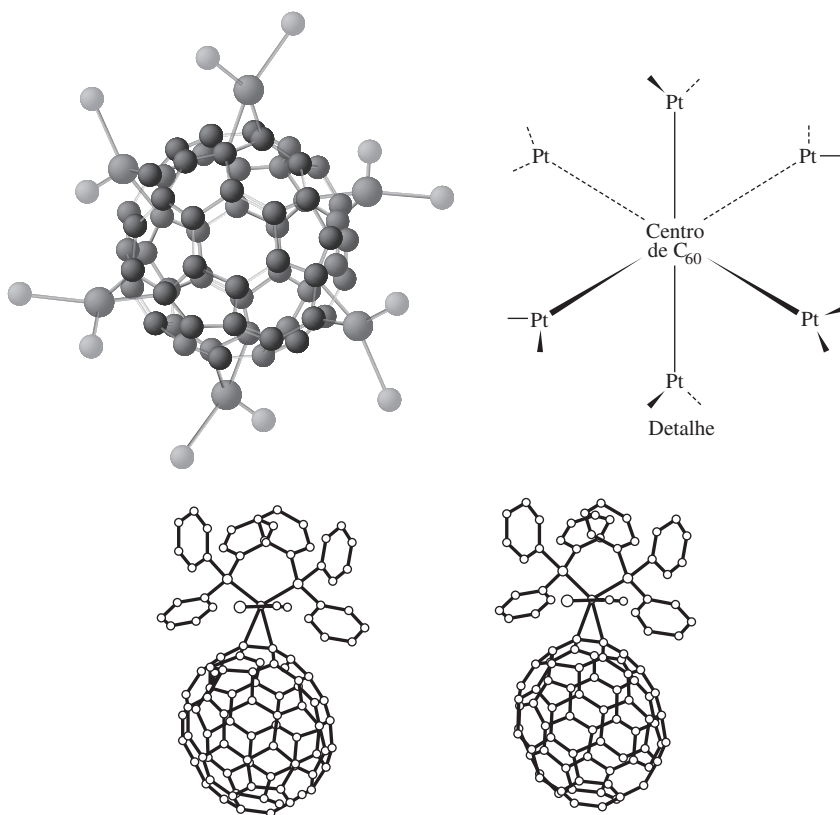


FIGURA 13.39 Estrutura de $[(Et_3P)_2Pt]_6C_{60}$. Estrutura de $[(Et_3P)_2Pt]_6C_{60}$ por Gary O. Spessard e Gary L. Miessler. Reimpresso com permissão.

FIGURA 13.40 Vista estereoscópica de $(\eta^2-C_{70})Ir(CO)Cl(PPh_3)_2$. Reproduzido com permissão de A. L. Balch, V. J. Catalano, J. E. Lee, M. M. Olmstead, S. R. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 8953, Copyright 1991. American Chemical Society.

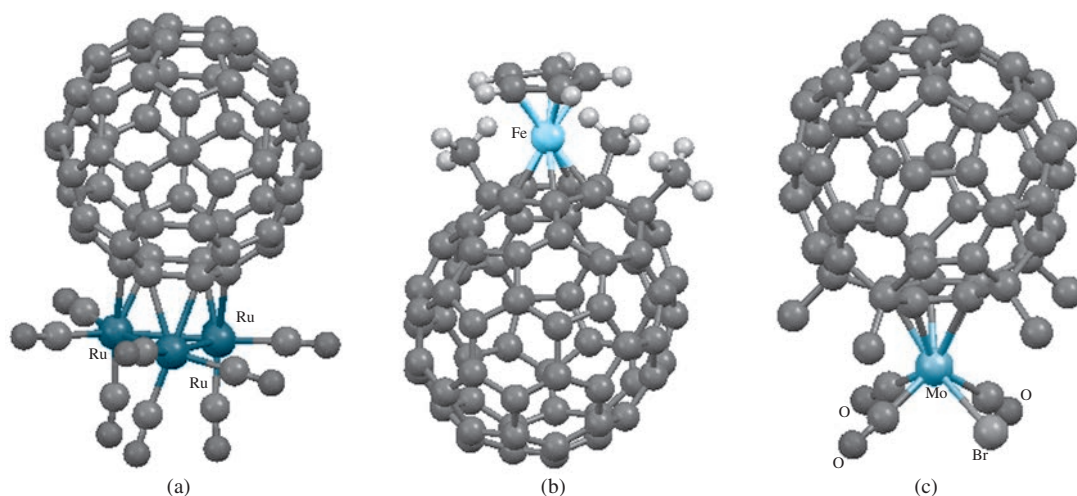


FIGURA 13.41 (a) $\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^2\text{-C}_{60})$, (b) $\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_{70}(\text{CH}_3)_3)$ e (c) $\text{MoBr}(\text{CO})_3(\eta^5\text{-C}_{60}\text{Me}_5)$. (Estruturas geradas com dados CIF, com átomos de hidrogênio removidos de (c) para maior clareza). (a) H.-F. Hsu, J. R. Shapley, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 9192. (b) SM. Sawamura, Y. Kuninobu, M. Toganoh, Y. Matsuo, M. Yamakana, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 9354. (c) Y. Matsuo, A. Iwashita, E. Nakamura, *Organometallics*, **2008**, 27, 4611.

Complexos com metais encapsulados^{XXII}

Estes complexos são complexos organometálicos em “gaiolas”, em que o metal é completamente cercado pelo fulereno. Normalmente, os complexos contendo metais encapsulados são preparados por reações de fase vapor induzidas por laser entre o carbono e os metais. Estes compostos contêm cátions metálicos centrais circundados por um fullerido, um fullereno reduzido.

Fórmulas químicas de compostos de fullereno contendo metais encapsulados são escritas com o símbolo @ para designar o encapsulamento: Exemplos são

U@C_{60}	Contém U circundado por C_{60}
$\text{Sc}_3\text{@C}_{82}$	Contém três átomos de Sc circundados ⁴² por C_{82}

Esta designação indica apenas a estrutura e não inclui as cargas dos íons. Por exemplo, acredita-se que La@C_{82} contenha La^{3+} circundado por C_{82}^{3-} . Íons e moléculas pequenas também podem ser encapsulados em fullerenos. Um exemplo é $\text{Sc}_3\text{N@C}_{78}$, que contém um Sc_3N triangular dentro da gaiola C_{78} (Figura 13.42).⁴³

13.6 Complexos contendo ligações $\text{M}-\text{C}$, $\text{M}=\text{C}$ e $\text{M}\equiv\text{C}$

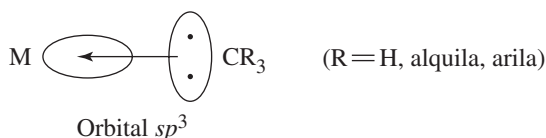
Complexos contendo ligações diretas metal-carbono, simples, duplas e triplas foram estudadas extensivamente. A Tabela 13.5 fornece exemplos dos tipos mais importantes de ligantes nestes complexos.

13.6.1 Alquila e complexos relacionados

Alguns dos complexos organometálicos mais antigos conhecidos eram aqueles com ligações σ entre átomos metálicos do grupo principal e grupos alquila. Exemplos incluem os reagentes de Grignard, tendo ligações magnésio-alquila e complexos de alquila com metais alcalinos, tais como metil-lítio.

Alquilas estáveis de metais de transição foram inicialmente sintetizadas na primeira década do século XX. Muitos desses complexos são agora conhecidos. A ligação metal ligante nesses complexos pode ser vista como envolvendo principalmente compartilhamento covalente de elétrons entre o metal e o carbono, em uma forma σ :

^{XXII} Uma lista recente de fullerenos e seus átomos e moléculas encapsulados, com referências, pode ser encontrada em F. Langa e J.-F. Nierengarten, *Fullerenes: Principles and Applications*, RSC Publishing, Cambridge, UK, 2007, pp. 8–9.



Em termos de contagem de elétrons, o ligante alquila pode ser considerado um doador de dois elétrons: CR_3^- (método A) ou de um doador de um elétron $\bullet\text{CR}_3$ (método B). Uma contribuição iônica significativa para a ligação pode ocorrer em complexos de elementos altamente eletropositivos, como os metais alcalinos e alcalino-terrosos.

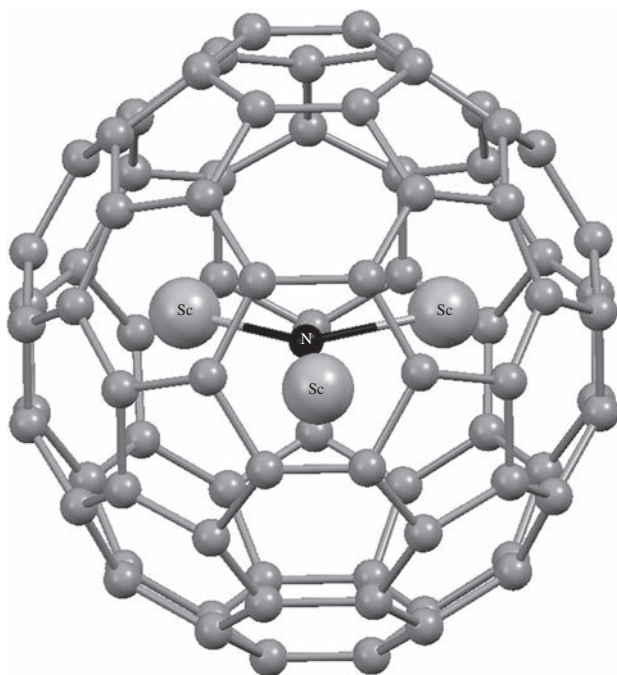


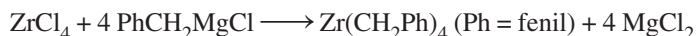
FIGURA 13.42 $\text{Sc}_3\text{N}@C_{78}$. Na temperatura baixa utilizada para o estudo de raios X, Sc_3N é planar com ângulos de $130,3^\circ$, $113,8^\circ$ e $115,9^\circ$, e cada Sc liga-se frouxamente a uma ligação C—C que faz parte dos dois anéis de seis membros. No entanto, em temperaturas mais altas, o *cluster* Sc_3N move-se livremente dentro da gaiola. (Estrutura gerada com dados CIF por Victor G. Young Jr.)

TABELA 13.5 Complexos contendo ligações M—C, M=C e M≡C

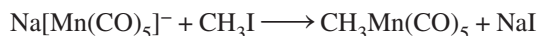
Ligante	Fórmula	Exemplo
Alquila	$-\text{CR}_3$	$\text{W}(\text{CH}_3)_6$
Carbeno (alquilideno)	$=\text{CR}_2$	$(\text{OC})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$
Carbino (alquilidino)	$\equiv\text{CR}$	$\text{X}-\text{Cr}(\text{O})_4\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$
Carbeto (carbono)	$\equiv\text{C}$	$\text{Cl}_2\text{Ru}(\text{PR}_3)_2\equiv\text{C}$
Cumuleno	$=\text{C}(=\text{C})_n\text{RR}'$	$\text{Cl}-\text{Ir}(\text{P}(\text{CH}_3)_3)_2=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$

Foram desenvolvidas muitas vias para a síntese de complexos alquila-metais de transição. Dois dos métodos mais importantes são:

1. Reação de um haleto-metal de transição com reagentes organolítio, organomagnésio ou organoalumínio



2. Reação de um ânion de carbonila do metal com um haleto de alquila



Embora muitos complexos contenham ligantes alquila, complexos de metais de transição que contenham grupos alquila como os únicos ligantes são relativamente raros. Exemplos incluem $\text{Ti}(\text{CH}_3)_4$, $\text{W}(\text{CH}_3)_6$ e $\text{Cr}[\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_4$. Complexos de alquila têm uma tendência a ser cineticamente instáveis.^{XXIII} Sua estabilidade é reforçada pela aglomeração estrutural, que protege os sítios de coordenação do metal, bloqueando as vias de decomposição. O $\text{W}(\text{CH}_3)_6$ hexacoordenado pode ser derretido a 30 °C, sem decomposição, enquanto o $\text{Ti}(\text{CH}_3)_4$ tetracoordenado está sujeito à decomposição a aproximadamente - 40 °C.⁴⁴ Em um uso incomum de alquilas, o dietilzínco tem sido usado para tratar livros e documentos, para sua preservação em longo prazo, por neutralizar o ácido no papel. Muitos complexos de alquila são importantes em processos catalíticos discutidos no Capítulo 14.

Outros ligantes têm ligações diretas σ metal-carbono (Tabela 13.6). Além disso, existem muitos exemplos de **metalociclos**, complexos nos quais ligantes orgânicos que se fixam a metais em duas posições, incorporando, assim, os metais em anéis orgânicos.⁴⁵ A reação abaixo é um exemplo de uma síntese de metalociclo. Os metalociclos são intermediários importantes em processos catalíticos (Capítulo 14).

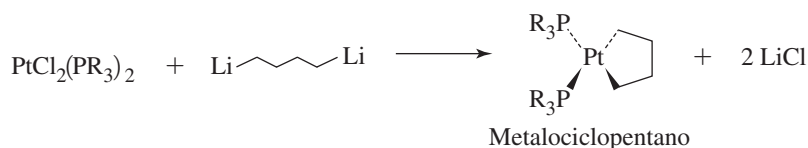
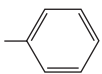
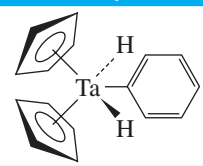
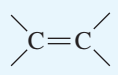
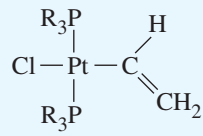
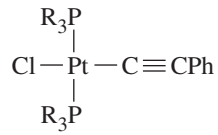


TABELA 13.6 Outros ligantes formando ligações σ com metais

Ligante	Fórmula	Exemplo
Arila		
Alquenila (vinila)		
Alquinila	$\text{---C}\equiv\text{C---}$	

^{XXIII} Uma perspectiva histórica interessante em complexos alquila está em G. Wilkinson, *Science*, **1974**, 185, 109.

13.6.2 Complexos carbeno

Os complexos carbeno contêm ligações duplas de metal-carbono.^{XXIV} Primeiramente sintetizados em 1964 por Fischer,⁴⁶ os complexos carbeno são conhecidos para a maioria dos metais de transição e para uma vasta gama de ligantes carbeno, incluindo o carbeno simples, :CH₂. A maioria desses complexos contêm um ou dois heteroátomos altamente eletronegativos – como O, N ou S – ligados diretamente ao carbono carbeno. Estes são designados como complexos de carbeno tipo Fischer. Outros complexos de carbeno contêm apenas carbono e/ou hidrogênio ligado ao carbono do carbeno. Sintetizado pela primeira vez vários anos após os primeiros complexos de carbeno de Fischer,⁴⁷ foram estudados extensivamente por Schrock e vários outros. Eles são às vezes designados *complexos de carbeno tipo Schrock*, comumente referidos como *alquilidenos*. Distinções entre os complexos de carbeno tipo Fischer e Schrock estão resumidas na **Tabela 13.7**. Vamos nos concentrar principalmente nos complexos de carbeno tipo Fischer.

A ligação dupla formal nos complexos carbeno pode ser comparada com a ligação dupla nos alcenos. No caso de um complexo carbeno, o metal deve usar um orbital *d* para formar a ligação *p* com o carbono (**Figura 13.43**).

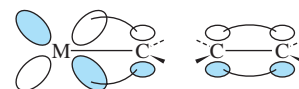


FIGURA 13.43 Ligações em complexos carbeno e em alcenos.

Os complexos de carbeno tendo um átomo altamente eletronegativo – como O, N ou S – fixado ao carbono do carbeno tendem a ser mais estáveis do que os complexos em que falta tal átomo. Por exemplo, Cr(CO)₅[C(OCH₃)C₆H₅], com um oxigênio no carbono do carbeno, é muito mais estável do que Cr(CO)₅[C(H)C₆H₅]. A estabilidade do complexo é reforçada se o átomo altamente eletronegativo puder participar da ligação *π*, resultando em um sistema *π* com três átomos deslocalizados, envolvendo um orbital *d* do metal e orbitais *p* do carbono e o átomo eletronegativo. Um sistema de três átomos deslocalizados como este fornece mais estabilidade para o par de elétrons *π* ligantes do que uma ligação *π* simples metal-carbono. Um exemplo de tal sistema *π* está na **Figura 13.44**.

O complexo metoxicarbeno Cr(CO)₅[C(OCH₃)C₆H₅] ilustra a ligação que acabamos de descrever.⁴⁸ Para sintetizar este complexo, podemos começar com Cr(CO)₆. Como em química orgânica, reagentes altamente nucleofílicos podem atacar o carbono da carbonila. Por exemplo, o fenillítio pode reagir com Cr(CO)₆ para produzir o ânion [C₆H₅C(O)Cr(CO)₅][−], que tem duas estruturas de ressonância importantes:

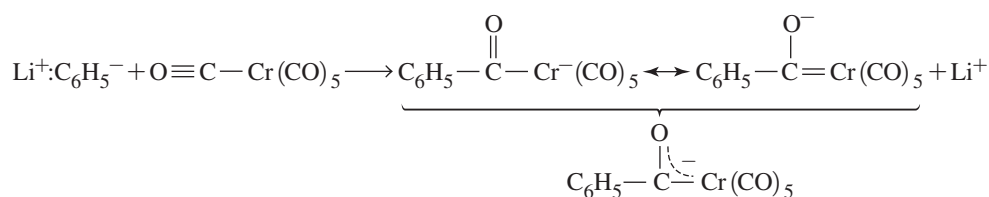
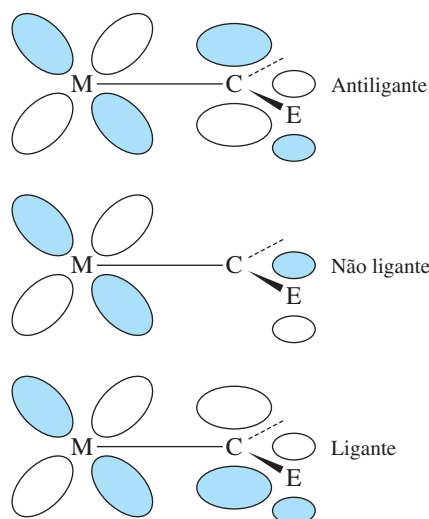


TABELA 13.7 Complexos carbeno tipo Fischer e Schrock

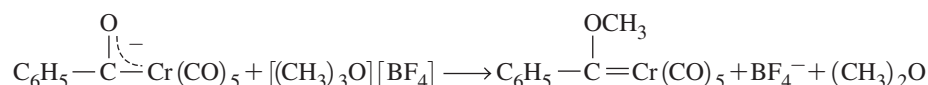
Característica	Complexo carbeno tipo Fischer	Complexo carbeno tipo Schrock
Metal típico [estado de oxidação]	Metal de transição médio a tardio [Fe(0), Mo(0), Cr(0)]	Metal de transição inicial [Ti(IV), Ta(V)]
Substituintes ligados ao C _{carbeno}	Pelo menos um heteroátomo altamente eletronegativo (como O, N ou S)	H ou alquila
Outros ligantes típicos em complexos	Bons aceptores- <i>π</i>	Bons doadores- <i>σ</i> ou - <i>π</i>
Contagem de elétrons	18	10-18

^{XXIV} IUPAC recomendou que o termo “alquilideno” seja usado para descrever todos os complexos contendo ligações duplas de metal-carbono, e que “carbeno” seja restrito para :CR₂ livre. Para uma descrição detalhada da distinção entre esses dois termos — e entre “carbino” e “alquilidino”, discutidos mais adiante neste capítulo —, consulte W. A. Nugent e J. M. Mayer, *Metal-Ligand Multiple Bonds*, Wiley InterScience, New York, 1988, pp. 11–16.

FIGURA 13.44 Ligações π deslocalizadas em complexos carbeno. E designa um heteroátomo altamente eletronegativo, como O, N ou S.



Alquilação por uma fonte de CH_3^+ , como $[(\text{CH}_3)_3\text{O}][\text{BF}_4]$ ou CH_3I , produz o complexo de metoxycarbeno:



Evidências para uma ligação dupla entre carbono e cromo são obtidas por cristalografia de raios X, que mede esta distância em 204 pm, comparada com uma distância de ligação simples $\text{Cr}-\text{C}$ típica de aproximadamente 220 pm.

Um aspecto interessante deste complexo é que ele exibe uma RMN de próton dependente da temperatura. Em temperatura ambiente, encontra-se uma ressonância única para os prótons de metila. No entanto, conforme a temperatura é abaixada, esse pico se amplia primeiro e, então, se divide em dois picos. Como esse comportamento pode ser explicado?

A ressonância de um único próton, correspondente a um ambiente magnético único, é esperada para o complexo carbeno como ilustrado, com uma ligação dupla entre o cromo e carbono, e uma ligação simples (permitindo a rápida rotação sobre a ligação) entre o carbono e o oxigênio. A RMN em temperatura ambiente está, portanto, como esperado. No entanto, a divisão deste pico em dois picos em uma temperatura mais baixa sugere dois ambientes de próton diferentes.⁴⁹ Dois ambientes são possíveis, se a rotação for prejudicada sobre a ligação $\text{C}-\text{O}$. Podemos traçar uma estrutura de ressonância mostrando a possibilidade de uma ligação dupla entre C e O; sendo tal dupla ligação significativa, isômeros *cis* e *trans* (Figura 13.45) podem ser observáveis em baixas temperaturas.

Evidências do caráter da ligação dupla na ligação $\text{C}-\text{O}$ são fornecidas pelos dados da estrutura cristalina, que mostram uma distância de ligação $\text{C}-\text{O}$ de 133 pm, em comparação com uma distância de ligação simples $\text{C}-\text{O}$ típica de 143 pm.⁵⁰ A ligação dupla entre C e O, embora fraca (ligações $\text{C}=\text{O}$ típicas são muito mais curtas, aproximadamente 116 pm), é

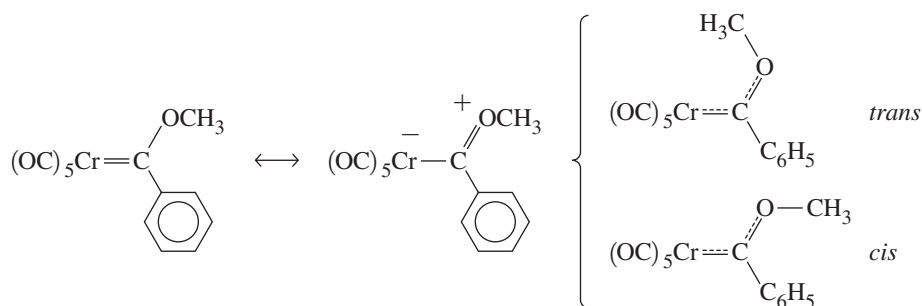


FIGURA 13.45 Estruturas de ressonância e isômeros *cis* e *trans* para $\text{Cr}(\text{CO})_5[\text{C}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5]$.

suficiente para diminuir a rotação sobre a ligação para que, a baixas temperaturas, a RMN de prótons detecte os prótons metílicos *cis* e *trans* separadamente. Em temperatura mais elevada, há energia suficiente para causar rápida rotação sobre a ligação C—O para que o espectrômetro por RMN detecte apenas um sinal médio, que é observado como um único pico.

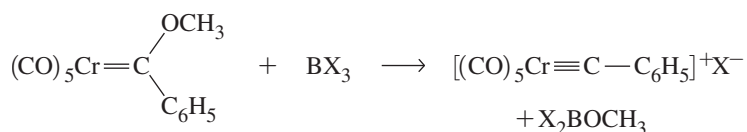
Dados cristalográficos de raios X mostram o caráter de ligação dupla em ambas as ligações Cr—C e C—O. Isto apoia a afirmação de que a ligação π em complexos deste tipo (contendo um átomo altamente eletronegativo, neste caso, o oxigênio) pode ser considerada deslocalizada sobre três átomos. Embora não seja absolutamente essencial para todos os complexos de carbeno, a deslocalização da densidade de elétrons π por três (ou mais) átomos fornece uma medida adicional da estabilidade.⁵¹

13.6.3 Complexos carbino (alquilidino)

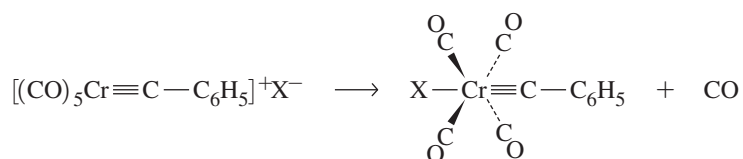
Complexos carbino têm ligações triplas metal-carbono. Eles são formalmente análogos aos alcinos.^{XXV} Muitos complexos de carbino são conhecidos. Exemplos de ligantes de carbino incluem os seguintes:



onde R = arila, alquila, H, SiMe₃, NEt₂, PMe₂, SPh ou Cl. Complexos de carbino foram primeiramente sintetizados fortuitamente como produtos das reações de complexos carbeno com ácidos de Lewis.⁵² Foi detectado que o complexo metoxicarbeno Cr(CO)₅[C(OCH₃)C₆H₅] reage com os ácidos de Lewis BX₃ (X=Cl, Br ou I). Em primeiro lugar, o ácido de Lewis ataca o oxigênio, o sítio básico sobre o carbeno:



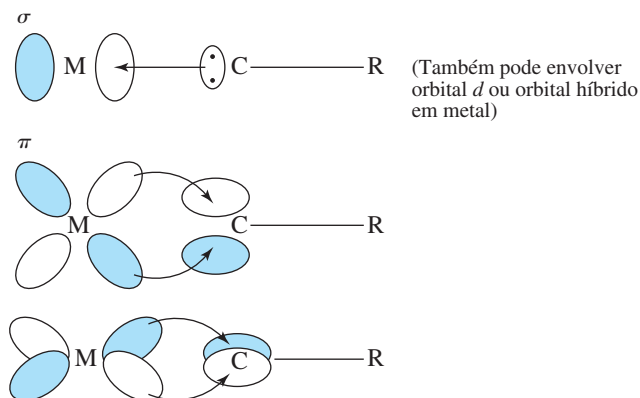
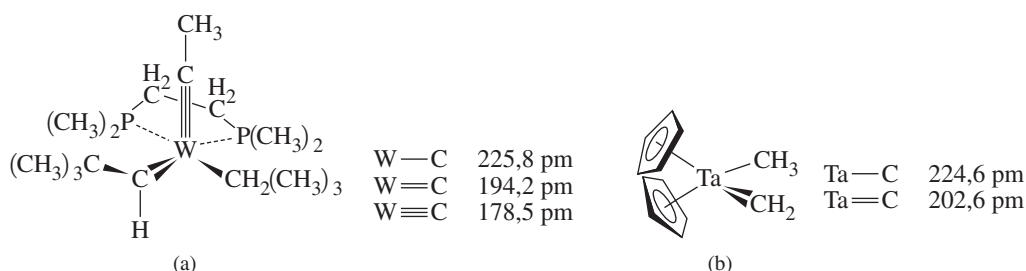
O intermediário perde CO, com o haleto coordenando *trans* para o carbino:



A melhor evidência sobre a natureza do carbino do complexo é fornecida por cristalografia de raios X, que revela uma distância de ligação Cr—C de 168 pm (para X=Cl), consideravelmente mais curta que o 204 pm para o complexo carbeno pai. O ângulo Cr≡C—C é, como esperado, 180° para esse complexo. No entanto, ligeiros deslocamentos da linearidade são observados para muitos complexos em forma cristalina, em parte uma consequência dos efeitos do empacotamento do cristal.

A ligação nos complexos carbino pode ser vista como uma combinação de uma ligação σ e duas ligações π (Figura 13.46). O ligante carbino tem um par de elétrons isolados em um orbital *sp* híbrido no carbono. Este par isolado pode doar para um orbital adequado no Cr, para formar uma ligação σ . Além disso, o carbono tem dois orbitais *p* que podem aceitar a densidade de elétrons dos orbitais *d* no Cr para formar ligações π . Assim, a função global do ligante carbino é como doador- σ eceptor- π . (Para a contagem de elétrons, um ligante :CR⁺ pode ser considerado um doador de 2 elétrons. É geralmente mais conveniente contar CR neutro como um doador de 3 elétrons.)

^{XXV} IUPAC recomendou que o termo “alquilidino” seja usado para designar os complexos contendo ligações triplas metal-carbono.

FIGURA 13.46 Ligações em complexos carbino.**FIGURA 13.47** Complexos que contêm ligantes alquila, carbeno e carbino. Dados de (a) M. R. Churchill, W. J. Young, *Inorg. Chem.*, **1979**, 18, 2454. (b) L. J. Guggenberger, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 6578.

Os complexos carbino podem ser sintetizados em uma variedade de maneiras, além do ataque com ácido de Lewis dos complexos carbeno. As vias sintéticas para complexos carbino e as reações destes complexos foram revisadas.⁵³

Em alguns casos, foram sintetizadas moléculas contendo dois ou três dos tipos de ligantes discutidos nesta seção (alquila, carbeno e carbino). Tais moléculas fornecem uma oportunidade para fazer comparações diretas dos comprimentos das ligações metal-carbono simples, duplas e triplas (**Figura 13.47**).

EXERCÍCIO 13.10

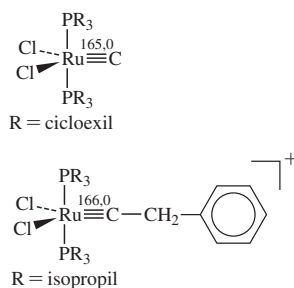
Os compostos mostrados na Figura 13.47 são espécies de 18 elétrons?

13.6.4 Complexos carbeto e cumuleno

O ligante contendo carbono mais simples possível, um átomo de carbono único, é conhecido, e o número de complexos de tais ligantes **carbeto**, **carbido** ou simplesmente **carbono** tem crescido consideravelmente na última década. Embora seja tentador, por extensão da série —CR_3 , =CR_2 , ≡CR , atribuir uma ligação quádrupla ao carbono em complexos contendo um metal ligado a um átomo de carbono simples, tal ligação metal-ligante é mais bem descrita como M≡C^- . O primeiro complexo de carbeto neutro foi o complexo de rutênio trigonal bipyramidal (**Figura 13.48**).⁵⁴ A distância Ru—C neste complexo é talvez mais longa do que seria esperado, 165,0 pm – apenas ligeiramente menor do que a distância comparável no complexo rutênio carbino estruturalmente similar, também mostrado.

Os cálculos indicaram que as ligações entre metais de transição e átomos de carbono terminais são muito fortes, com entalpias de dissociação da ligação comparáveis às de complexos de metais de transição com ligações M≡N e M=O .⁵⁵ Além disso, os orbitais de fronteira do carbeto complexo na Figura 13.48 (onde R = metila) têm muitas semelhanças com os de CO, sugerindo que tais complexos potencialmente possam mostrar a química de coordenação semelhante para o ligante carbonila.⁵⁶ Os complexos de carbido, semelhantes ao mostrado na Figura 13.48, também têm sido utilizados na síntese de complexos de CS, CSe e CTe.⁵⁷

Ligantes com cadeias de átomos de carbono que têm ligações duplas acumuladas (consecutivas), designados ligantes *cumulenilideno*, também são conhecidos. Tais complexos **metalocumulenos**

**FIGURA 13.48** Complexos carbeto e carbeno.

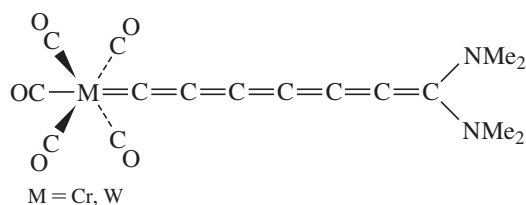


FIGURA 13.49 Um complexo de metalocumuleno.

atraíram interesse por causa de possíveis aplicações como fios moleculares unidimensionais e para uso em dispositivos ópticos em nanoescala.⁵⁸ Nos últimos anos, complexos com cadeias de dois e três carbonos também foram desenvolvidos como catalizadores eficazes. Os complexos metala-cumulenos com cadeias de carbono, contendo três ou mais átomos foram revistos recentemente.⁵⁹

O ligante cumulenilideno mais longo relatado até o momento é o complexo de hepta-hexa-enilideno mostrado na **Figura 13.49**.⁶⁰ Como no caso dos sistemas de π orgânico estendido, a diferença de energia entre o HOMO e o LUMO diminui conforme aumenta o comprimento dos ligantes cumuleno.⁶¹

13.6.5 Fios de carbono: pontes poli-ino e polieno

Pontes de carbono e de hidrocarbonetos insaturados foram estudadas nos últimos anos em relação a seu potencial para servir como fios unindo centros metálicos em eletrônica molecular. Os tipos mais amplamente estudados dessas pontes foram pontes **poli-inodiil** com a alternância de ligações simples e triplas e pontes **polienodiil** com a alternância de ligações simples e duplas. A conjugação de ligação (sistema π estendido) é necessária para permitir a comunicação eletrônica entre os átomos de metal nas extremidades das pontes. As pontes saturadas ou os segmentos de pontes inibem tal comunicação. Exemplos de estruturas contendo pontes **poli-ino** e polieno encontram-se na **Figura 13.50**. Foi feita uma revisão destas e de tipos relacionados de estruturas em pontes tendo dois ou mais átomos de carbono.⁶²

Embora tenham sido preparadas pontes de até 28 átomos de carbono entre os átomos de metal de transição, estas ainda estão aquém dos fios moleculares puramente orgânicos conhecidos, com comprimentos na faixa de 100 átomos. No entanto, fios a base de metais de transição podem ser mais estáveis em relação à decomposição térmica das moléculas orgânicas comparáveis e mostram-se promissores para aplicações em temperatura mais elevadas.⁶³ Os grupos finais contendo metais de transição parecem fornecer mais estabilidade do que os grupos orgânicos.

Medições cristalográficas das distâncias carbono-carbono nos complexos poli-ino-diil mostram distâncias longas e curtas alternando-se, como no exemplo na **Figura 13.50** e apoiam a designação dessas moléculas como tendo ligações simples e triplas alternadas ($\text{—C}\equiv\text{C—C}\equiv\text{C—}$) em vez de ligações duplas acumuladas (=C=C=C=C=). As dis-

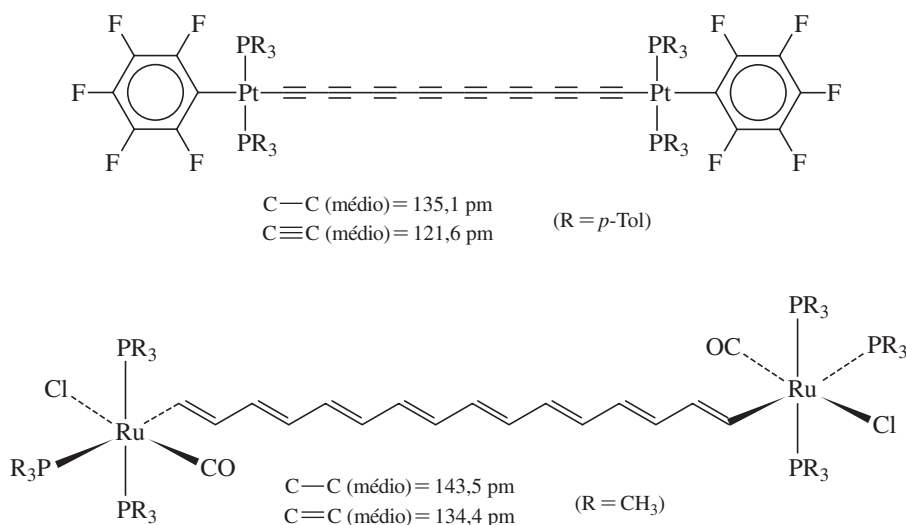
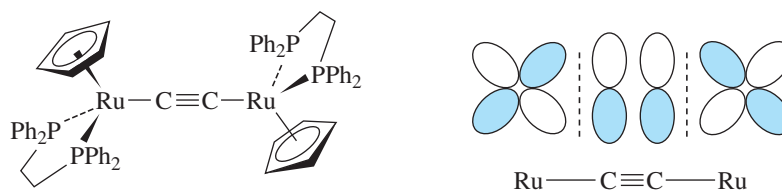


FIGURA 13.50 Moléculas com pontes poli-ino e polieno.

FIGURA 13.51 Sistema conjugado π em complexo em ponte C_2 .



tâncias de ligação longas e curtas são semelhantes às distâncias comparáveis em moléculas orgânicas tendo ligações simples e triplas alternadas.⁶⁴

Os sistemas π nestes sistemas de ponte, incluindo os orbitais d dos metais de transição nas extremidades, podem ser considerados da mesma forma que os sistemas π lineares discutidos na Seção 13.4.4. Consequentemente, à medida que aumenta o comprimento da cadeia, a separação de energia entre os orbitais π ocupados e vacantes torna-se menor, a energia necessária para excitar elétrons diminui, e as bandas de absorção desviam do ultravioleta (para sistemas π curtos) para o visível. Este fenômeno foi observado para uma série de complexos diplatina semelhantes aos da Figura 13.50, mas com grupos terminais p -tolil.⁶⁵ As posições de absorção máxima para as transições $\pi-\pi^*$ nestes complexos desviam progressivamente da faixa UV (< 400 nm) para complexos amarelos com pontes de carbono de doze ou menos átomos de aproximadamente 490 nm para um complexo vermelho com uma ponte C_{28} .

Em pequena escala, um sistema conjugado π é ilustrado pelo complexo dirrutênio em ponte C_2 na Figura 13.51. Cálculos identificaram os dois maiores orbitais moleculares ocupados neste complexo como ligantes entre os carbonos em ponte e antiligantes em relação às ligações rutênio-carbono. Os orbitais atômicos, contribuindo para um destes orbitais moleculares são mostrados. As oxidações de um e dois elétrons resultaram em alongamento das ligações $C-C$ e encurtamento das ligações $Ru-C$, uma consequência esperada da retirada de elétrons nestes orbitais.⁶⁶ Estudos eletroquímicos também foram realizados em moléculas tendo mais pontes de carbono.

Entre os desenvolvimentos recentes mais interessantes nos fios de carbono moleculares encontram-se os complexos diplatina ligados a carbono com as cadeias “isoladas” por arranjos dupla-hélice de ligantes difosfina longos em pontes, como $Ph_2P(CH_2)_{20}PPh_2$ e uma estrutura de rotaxano com um anel de macrociclos circundando a cadeia de carbonos.^{67,68}

13.7 Método de classificação de ligações covalentes

O método de Classificação de Ligações Covalentes (CLC)^{XXVI} é uma abordagem perspicaz idealizada especificamente para moléculas covalentes e é aplicável principalmente a compostos organometálicos. O núcleo conceitual do método CLC é classificar cada ligante como uma espécie *neutra* com base em suas interações orbitais com o metal. Esta classificação requer considerar-se três interações fundamentais, representadas pelos símbolos L, X e Z (Tabela 13.8). Um ligante designado com uma *função L* interage com um metal doando um par de elétrons. Estes ligantes funcionam como bases de Lewis, através da formação de ligações covalentes coordenadas. Alguns ligantes doam pares através de vários orbitais e são designados com funções L múltiplas. Por exemplo, $\eta^6-C_6H_6$ é geralmente classificado como um ligante L_3 , com base em três pares doadores (Figura 13.22). Um ligante de *função X* interage através de um orbital ocupado individualmente com um orbital metal ocupado isoladamente, formando uma ligação covalente normal. Um ligante designado com uma *função Z* apresenta uma interação metal-ligante na qual o ligante aceita um par de elétrons do metal. Estes ligantes funcionam como ácidos de Lewis.

TABELA 13.8 Interações fundamentais metal-ligante no método CLC

^{XXVI} Uma importante biblioteca de referências e materiais didáticos está disponível no endereço <covalentbondclass.org> (em inglês). Uma extensão do método CLC para ligações de três centros dois elétrons é fornecida em J.C. Green, M.L.H. Green, G. Parkin, *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 11481.

Função ligante	Exigência de orbital	Denominações e exemplos simples
L	Ligante apresenta um orbital que doa um par de elétrons para o metal	L: CO, PR ₃ ; L ₂ : η^4 -C ₄ H ₄ ; L ₃ : η^6 -C ₆ H ₆
X	Ligante apresenta um orbital que doa um elétron para o metal	Cl, Br, I, H, R (alquila)
Z	Ligante apresenta um orbital que aceita um par de elétrons do metal	BR ₃ , AIR ₃ , BX ₃

Os orbitais moleculares π de C₃H₅, *ciclo*-C₄H₄ e *ciclo*-C₅H₅ indicam que os ligantes podem englobar metais através de múltiplas funções diferentes *simultaneamente*. Com base nos diagramas de nível de energia da Seção 13.4.4, estes ligantes são classificados como LX, LX₂ e L₂X, respectivamente. Por exemplo, quando o *ciclo*-C₅H₅ liga-se a um metal para produzir um modo de ligação η^5 -C₅H₅, ele utiliza dois orbitais moleculares π preenchidos (L₂) e um orbital molecular π semipreenchido (X). Classificações de muitos ligantes, instruções sobre como lidar com ligantes em pontes e detalhes sobre mais combinações de função ligante estão disponíveis.⁶⁹

Uma vez que cada ligante foi classificado, um complexo organometálico pode ser comunicado através de uma fórmula geral [ML_{*l*}X_{*x*}Z_{*z*}]^{Q±}, onde *l*, *x* e *z* indicam o número de funções L, X e Z, respectivamente, e Q designa a carga. Este processo é mostrado na **Figura 13.52**. A abordagem CLC revela semelhanças entre complexos que podem parecer bastante diferentes. Por exemplo, o ferroceno, Fe(C₅H₅)₂, e Fe(CO)₂(PMe₃)₂(CH₃)Br são membros da mesma classe (ML₄X₂).

Para complexos com carga, a redução da fórmula [ML_{*l*}X_{*x*}Z_{*z*}] para sua *classe neutra equivalente* permite a comparação com os complexos neutros. A estratégia de redução requer ajuste das classificações de ligantes, como se a carga fosse localizada nos ligantes. Transformações introdutórias são fornecidas na margem da página e estão mais disponíveis.⁶⁹ Para um cátion com uma função L, consideramos que o complexo tenha um ligante L⁺. Se um ligante L doador de dois elétrons tornar-se carregado positivamente, ele perderá um elétron e se tornará como uma função X, daí a equivalência mostrada na margem. Da mesma forma, para complexos aniônicos com ligantes X, imaginamos que o complexo tenha um ligante X. Se um ligante X com um elétron tornar-se carregado negativamente, ganhará um elétron e se tornará como um ligante L. Estas transformações são melhor aplicadas sequencialmente, na ordem mostrada. Por exemplo, quando um cátion contém funções X e L, eliminar a carga primeiro com as funções L, usando apenas as funções X se for necessário. Como exemplos, os complexos carregados na **Figura 13.52** são reduzidos a sua classe neutra equivalente na **Figura 13.53**. Em [Fe(CO)₂(C₅H₅)] a fórmula

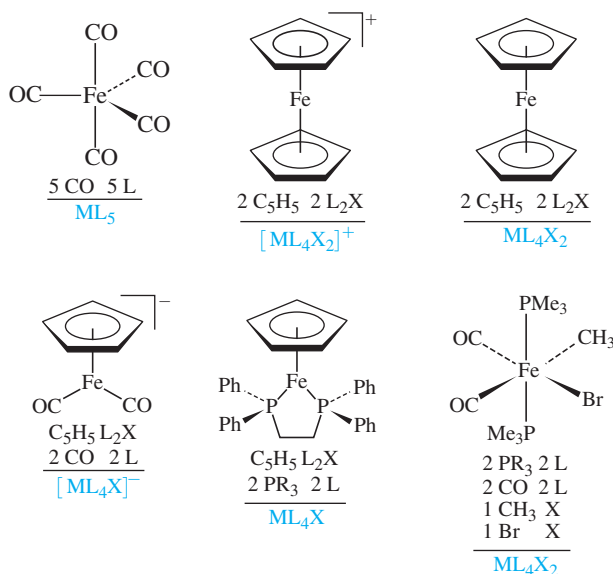
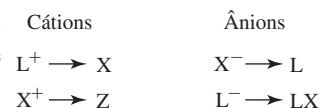


FIGURA 13.52 Classificação de ligações covalentes de complexos de ferro.

para o complexo com carga contém tanto a função L quanto X, mas a carga negativa é atribuída a X. Em $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$, a carga positiva é atribuída a L, e não a X.

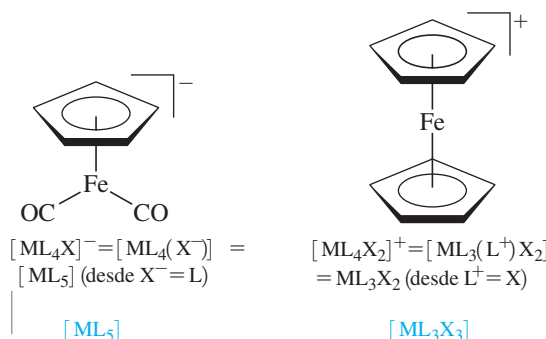


FIGURA 13.53 Conversão para classe equivalente neutra.

EXERCÍCIO 13.11

Determine as fórmulas CLC da classe neutra equivalente para $\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2$, $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]^-$, $\text{WH}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ e $[\text{FeCl}_4]^{2-}$.

A fórmula da classe neutra equivalente ($[\text{ML}_i\text{X}_x\text{Z}_z]$) permite a comparação destes complexos de ferro e fornece acesso imediato a outras informações sobre estes complexos. Por exemplo:

Contagem de elétrons	CE	$m + 2l + x$	m é o número de elétrons de valência do metal neutro ($m = 8$ para Fe)
Número de valência	NV	$x + 2z$	O número de valência é o número de elétrons que o metal usa na ligação
Número de ligações do ligante	NLL	$l + x + z$	O número de funções ligantes envolvidas com o metal
configuração de metal d^n	n	$m - \text{VN}$	

Esses valores são compilados na Tabela 13.9. Os valores de CE são iguais aos valores obtidos pelos métodos convencionais de contagem de elétrons, e as configurações de d^n e valências são compatíveis com os estados de oxidação comumente atribuídos a estes complexos (ML_5 , Fe(0); ML_4X , Fe(I); ML_4X_2 , Fe(II); ML_3X_3 , Fe(III)), embora deva ser reconhecido que as valências e os estados de oxidação nem sempre são equivalentes.⁷⁰ Os números de ligações do ligante são muitas vezes equivalentes aos números de coordenação que geralmente estão associados a complexos organometálicos. Por exemplo, o ferro é tradicionalmente considerado hexacoordenado em $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ (e não decacoordenado), com cada ligante $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ atribuído a três sítios de coordenação.

Um resultado interessante do método CLC são os gráficos MLX, matrizes que comunicam as abundâncias de complexos conhecidos para um determinado metal, para todas as combinações de números de elétrons e valência. Estes gráficos estão disponíveis para todos os metais de transição,^{XXVII,69} e abaixo encontram-se as informações para o ferro.^{XXVIII} Os quadrados brancos indicam classes para as quais não são conhecidos complexos de ferro. Os complexos

TABELA 13.9 Informações disponíveis a partir da fórmula de classe equivalente neutra

Fórmula	Complexos	CE	NLL	NV	d^n
ML_5	$\text{Fe}(\text{CO})_5$, $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]^-$	18	5	0	8
ML_4X	$\text{Fe}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{Ph}_2)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$	17	5	1	7
ML_4X_2	$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2(\text{CH}_3)\text{Br}$	18	6	2	6
ML_3X_3	$[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]^+$	17	6	3	5

de ferro com essas fórmulas de classe neutra equivalente, bem como aqueles que compreendem menos de 1% dos exemplos conhecidos, sugerem oportunidades para uma pesquisa adicional. É interessante que ML_4X_2 (71%), ML_5 (20%) e ML_3X_4 (7%) constituem a grande maioria dos complexos de ferro conhecidos, e todos satisfazem a regra dos 18 elétrons. Embora o cátion ferricínio, $[Fe(\eta^5-C_5H_5)_2]^+$, seja conhecido há décadas, este complexo representa uma classe rara para ferro, assim como $Fe(Ph_2PCH_2CH_2Ph_2)(\eta^5-C_5H_5)$.

Fe	Número de elétrons									
	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
Valência	0	ML		ML ₂		ML ₃		ML ₄ <1%		ML ₅ 20%
	1		MLX		ML ₂ X		ML ₃ X		ML ₄ X <1%	
	2	MX ₂		MLX ₂		ML ₂ X ₂ <1%		ML ₃ X ₂ <1%		ML ₄ X ₂ 71%
	3		MX ₃		MLX ₃		ML ₂ X ₃		ML ₃ X ₃ <1%	
	4	MX ₂ Z		MX ₄ <1%		MLX ₄		ML ₂ X ₄		ML ₃ X ₄ 7%
	5		MX ₃ Z		MX ₅		MLX ₅		ML ₂ X ₅	
	6	MX ₂ Z ₂		MX ₄ Z		MX ₆		MLX ₆		ML ₂ X ₆ <1%
	7		MX ₃ Z ₂		MX ₅ Z		MX ₇		MLX ₇	
	8	MX ₂ Z ₃		MX ₄ Z ₂		MX ₆ Z		MX ₈		MLX ₈ <1%

13.8 Análise espectral e caracterização de complexos organometálicos

Um dos aspectos mais desafiadores da pesquisa organometálica é a caracterização de novos produtos. Supondo-se que os produtos puros podem ser isolados por recristalização, cromatografia ou outras técnicas, determinar a estrutura pode ser um desafio. Muitos complexos podem ser cristalizados e caracterizados por cristalografia de raios X. No entanto, nem todos os complexos organometálicos podem ser cristalizados, e nem todos que cristalizam prestam-se à solução estrutural por técnicas de raios X. Além disso, é frequentemente desejável usar técnicas mais convenientes do que a cristalografia de raios X (embora, em alguns casos, uma determinação estrutural por raios X seja a única maneira de identificar um composto conclusivamente). A espectroscopia por infravermelho e a espectrometria por RMN são frequentemente as técnicas mais úteis. A espectrometria de massa, a análise elementar, as medições de condutividade e outros métodos podem ser valiosos para caracterizar produtos de reações organometálicas. Consideraremos primeiramente o IV e a RMN como técnicas utilizadas na caracterização de complexos organometálicos.

XXVII Uma importante biblioteca de referências e materiais didáticos está disponível no endereço <covalentbondclass.org> (em inglês).

XXVIII Gráfico MLX adaptado de G. Parkin, "Classification of Organotransition Metal Compounds" in *Comprehensive Organometallic Chemistry III—From Fundamentals to Applications*, R. H. Crabtree, D. M. P. Mingos (eds.), Elsevier, 2007, Volume 1, p. 34, usado com permissão.

13.8.1 Espectros infravermelhos

O número de bandas IV, como discutido no Capítulo 4, depende da simetria molecular. Consequentemente, pela determinação do número de bandas para um determinado ligante (por exemplo, CO), talvez possamos decidir entre várias geometrias alternativas para um composto, ou pelo menos poderemos reduzir o número de possibilidades. Além disso, a posição da banda IV pode indicar a função de um ligante (por exemplo, modo terminal *versus* ponte) e, no caso de ligantes aceptores π , pode descrever o ambiente eletrônico do metal.

Número de bandas no infravermelho

Na Seção 4.4.2, é descrito um método para usar a simetria molecular para determinar o número de vibrações ativo de estiramento no IV. Modos vibracionais IV-ativos devem resultar em uma mudança no momento dipolar da molécula. Em termos de simetria, a afirmação equivalente é que modos vibracionais IV-ativos devem ter representações irreduzíveis da mesma simetria que as coordenadas cartesianas x ou y ou z (ou uma combinação linear destas coordenadas). O procedimento desenvolvido no Capítulo 4 é usado nos exemplos a seguir de complexos carbonila. Um raciocínio idêntico aplica-se a outros ligantes monodentados lineares, tais como CN^- e NO . Vamos começar considerando vários casos simples.

Complexos monocarbonila

Esses complexos têm um único modo de estiramento $\text{C}=\text{O}$ e, consequentemente, mostram uma única banda IV.

Complexos dicarbonila

Duas geometrias, linear e angular, devem ser consideradas:

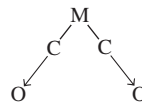


No caso de dois ligantes CO dispostos linearmente, apenas uma vibração assimétrica de ligantes é IV ativa. Um modo vibracional simétrico não produz nenhuma mudança no momento dipolar e, portanto, é inativo. No entanto, se dois ligantes CO estiverem orientados de forma não linear, vibrações simétricas e assimétricas resultam em mudanças no momento dipolar, e ambas são IV ativas:

Estiramento simétrico



Nenhuma mudança no momento dipolar: IV inativo

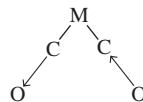


Mudança no momento dipolar: IV ativo

Estiramento assimétrico



Mudança no momento dipolar: IV ativo



Mudança no momento dipolar: IV ativo

Portanto, um espectro de IV é uma ferramenta conveniente para determinar a estrutura das moléculas com dois ligantes CO: uma única banda indica a orientação linear dos ligantes CO, e duas bandas indicam orientação não linear.

Para moléculas contendo dois ligantes CO sobre o mesmo átomo de metal, as intensidades relativas das bandas IV podem ser usadas para determinar o ângulo aproximado entre os ligantes CO, usando a equação

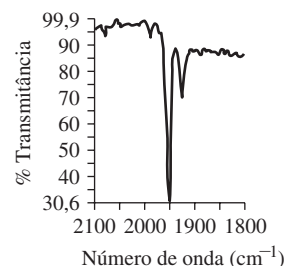
$$\frac{I_{\text{simétrico}}}{I_{\text{assimétrico}}} = \cotg^2\left(\frac{\phi}{2}\right)$$

onde o ângulo entre os ligantes é ϕ . Por exemplo, para dois ligantes CO a 90° , $\cotg^2(45^\circ) = 1$. Para este ângulo, seriam observadas duas bandas IV de igual intensidade. Para um ângulo maior que 90° , a proporção é menor que 1. A banda IV devido ao estiramento simétrico é menos intensa do que a banda devido ao estiramento assimétrico. Se ϕ é inferior a 90° , a banda IV para o estiramento simétrico será a mais intensa. (Para as vibrações de estiramento C—O, a banda simétrica ocorre em uma energia mais alta do que a banda assimétrica correspondente.) Esse cálculo é aproximado e requer valores integrados das intensidades das bandas de absorção (em vez da intensidade mais facilmente determinada no comprimento de onda de absorção máxima).

Complexos contendo três ou mais carbonilas

Aqui, as previsões não são tão simples. O número exato de bandas de carbonila pode ser determinado de acordo com a abordagem de simetria do Capítulo 4. Para obter referências convenientes, os números esperados das bandas para uma variedade de complexos CO são encontrados na **Tabela 13.10**. Em complexos carbonila, o número de bandas de estiramento C—O não pode exceder o número de ligantes CO. A alternativa é possível em alguns casos (mais grupos CO do que bandas IV), quando os modos vibracionais não são IV ativos (não causam uma mudança no momento dipolar). Os complexos carbonila de simetria T_d e O_h têm uma banda carbonila única no espectro IV.

Mais alguns pontos relativos ao número de bandas IV são dignos de serem citados. Em primeiro lugar, embora possamos prever o número de bandas IV-ativas pelos métodos da teoria de grupos, menos bandas às vezes são observadas. Em alguns casos, as bandas podem sobrepor-se a tal ponto que se tornem indistinguíveis. Alternativamente, uma ou mais bandas podem ser de muito baixa intensidade e não serem facilmente observadas. Em alguns casos, isômeros podem estar presentes, e pode ser difícil determinar quais absorções IV pertencem a cada isômero.



EXERCÍCIO 13.12

O complexo $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{NCC}_2\text{H}_5)_3$ tem o espectro infravermelho na margem. Esse complexo é mais provavelmente o isômero *fac* ou *mer*?

TABELA 13.10 Bandas de estiramento da carbonila

Número de ligantes CO	Número de coordenação		
	4	5	6
3			
Bandas IV:	2	1	2
Bandas IV:		3	3
Bandas IV:		3	

(continua)

TABELA 13.10 Bandas de estiramento da carbonila (cont.)

Número de ligantes CO		Número de coordenação		
		4	5	6
4				
	Bandas IV:	1	4	1
5				
	Bandas IV:	3	3	4
6				
	Bandas IV:	2	2	3
6				
	Bandas IV:	1	1	1

Posições das bandas IV

Já citamos dois exemplos em que a posição da banda de estiramento da carbonila fornece informações úteis. No caso das espécies isoeletrônicas $[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$, $\text{Cr}(\text{CO})_6$ e $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$, um aumento na carga negativa sobre o complexo causa uma redução significativa na energia da banda C—O como consequência da ligação π adicional do metal aos ligantes (Seção 13.4.1). O modo de ligação também é refletido no espectro infravermelho, com a energia diminuindo na ordem

**TABELA 13.11** Exemplos de bandas de estiramento da carbonila: complexos de molibdênio

Complexo	$\nu(\text{CO}), \text{cm}^{-1}$
<i>fac</i> -Mo(CO) ₃ (PF ₃) ₃	2090, 2055
<i>fac</i> -Mo(CO) ₃ (PCl ₃) ₃	2040, 1991
<i>fac</i> -Mo(CO) ₃ (PClPh ₂) ₃	1977, 1885
<i>fac</i> -Mo(CO) ₃ (PMe ₃) ₃	1945, 1854

Dados de F. A. Cotton, *Inorg. Chem.*, **1964**, 3, 702.

As posições das bandas no infravermelho são também uma função dos outros ligantes presentes. Por exemplo, considere os dados na **Tabela 13.11**. Descendo pela série de complexos nesta tabela, a capacidade doador- σ dos ligantes fosfina aumenta e diminui a capacidade aceptor π . PF₃ é o doador mais fraco (como consequência dos flúores altamente eletronegativos) e o aceptor mais forte. Por outro lado, PMe₃ é o doador mais forte e o aceptor mais fraco. Como resultado, o molibdênio em Mo(CO)₃(PMe₃)₃ carrega a maior densidade de elétrons; é o mais capaz de doar densidade eletrônica para os orbitais π^* dos ligantes CO. Consequentemente, os ligantes CO em Mo(CO)₃(PMe₃)₃ têm as ligações C—O mais fracas e a menor energia de bandas de estiramento. Muitas séries comparáveis são conhecidas.

A posição das bandas carbonila fornece pistas importantes sobre o ambiente eletrônico do metal. Quanto maior for a densidade eletrônica sobre o metal (e quanto maior for a carga nega-

tiva), maior será a retrodoação para CO e menor será a energia das vibrações de estiramento da carbonila. Correlações similares entre os espectros IV e o ambiente do metal podem ser mostradas para outros ligantes. NO, por exemplo, tem um espectro IV que é fortemente correlacionado com o ambiente de uma forma semelhante à CO. Em combinação com informações sobre o número de bandas IV, as posições de tais bandas para CO e outros ligantes são extremamente úteis na caracterização de compostos organometálicos.

13.8.2 Espectros de RMN

A espectroscopia por RMN também é uma ferramenta valiosa na caracterização de complexos organometálicos. O advento de instrumentos de RMN de campo alto usando magnetos supercondutores revolucionou o estudo destes compostos. Agora, espectros RMN convenientes podem ser obtidos usando muitos núcleos metálicos, bem como os núcleos mais tradicionais como ^1H , ^{13}C , ^{19}F e ^{31}P ; os dados espectrais combinados de vários núcleos tornam possível identificar muitos compostos.

Como em química orgânica, os deslocamentos químicos, dividindo os padrões e constantes de acoplamento são úteis para caracterizar os ambientes de átomos individuais em compostos organometálicos. O leitor poderá achar útil rever a teoria básica de RMN, tal como apresentado em um texto de química orgânica. Discussões mais detalhadas sobre a RMN, especialmente relacionadas com ^{13}C , são apresentadas em outras fontes.⁷¹

RMN de ^{13}C

Embora o isótopo ^{13}C tenha uma baixa abundância natural (aproximadamente 1,1%) e baixa sensibilidade para a experiência com RMN (cerca de 1,6% tão sensível quanto o ^1H), as técnicas de transformação de Fourier tornaram possível obter espectros de ^{13}C úteis para a maioria das espécies organometálicas com estabilidade razoável. No entanto, o tempo necessário para obter um espectro de ^{13}C ainda pode ser uma dificuldade experimental para os compostos presentes em pequenas quantidades ou de baixa solubilidade. Algumas características úteis dos espectros de ^{13}C incluem:

1. Uma oportunidade para observar ligantes orgânicos que não contêm hidrogênio, como CO e $\text{F}_3\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}-\text{CF}_3$.
2. Observação direta da estrutura de carbono dos ligantes orgânicos.
3. Os deslocamentos químicos de ^{13}C são mais amplamente dispersos do que os deslocamentos de ^1H . Isto muitas vezes torna mais fácil diferenciar os ligantes, em compostos contendo vários ligantes orgânicos diferentes.

Espectroscopia de RMN de ^{13}C é uma ferramenta valiosa para a observação de processos de rearranjo intramolecular.⁷²

As faixas aproximadas dos deslocamentos químicos para os espectros ^{13}C de algumas categorias de complexos organometálicos são encontradas na **Tabela 13.12**. Várias características destes dados são bastante interessantes.

1. Picos de carbonila terminal situam-se frequentemente na faixa δ 195 a 225 ppm. Os grupos CO são geralmente fáceis de distinguir dos outros ligantes.
2. O deslocamento químico de ^{13}CO está correlacionado com a força da ligação C—O. Em geral, quanto mais forte for a ligação C—O, mais baixo (mais acima no campo) será o deslocamento químico.⁷³
3. Pontes carbonilas têm deslocamentos químicos ligeiramente maiores do que as carbonilas terminais e, conseqüentemente, podem se prestar a fácil identificação. (No entanto, IV é geralmente uma ferramenta melhor do que a RMN para diferenciar entre carbonilas em ponte e terminais.)
4. Ligantes ciclopentadienila têm uma vasta faixa de deslocamentos químicos no compostos paramagnéticos e uma faixa muito mais estreita em compostos diamagnéticos. Outros ligantes orgânicos também podem ter intervalos bastante amplos nos deslocamentos químicos de ^{13}C .^{XXIX}

XXIX Extensas tabelas de deslocamentos químicos e constantes de acoplamento podem ser encontradas em B. E. Mann, “ ^{13}C NMR Chemical Shifts and Coupling Constants of Organometallic Compounds,” in *Adv. Organomet. Chem.*, **1974**, 12, 135.

RMN de ^1H

Os espectros de ^1H de compostos organometálicos também fornecem informações estruturais úteis. Por exemplo, a maioria dos prótons ligados diretamente a metais (em complexos hidreto, Seção 13.4.3) são fortemente blindados, com deslocamentos químicos comumente no intervalo aproximado de -5 a -20 ppm em relação a $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$. Tais prótons são geralmente fáceis de detectar, porque poucos outros prótons comumente aparecem nesta região.

TABELA 13.12 Deslocamentos químicos de ^{13}C para os compostos organometálicos

Ligante	Deslocamento químico de ^{13}C (faixa) ^a			
$\text{M} - \text{CH}_3$	$-28,9$ a $23,5$			
$\text{M} = \text{C} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$	190 a 400			
$\text{M} \equiv \text{C} -$	235 a 401			
$\text{M} \equiv \text{C}$ (terminal)	470 a 556			
$\text{M} - \text{CO}$	177 a 275			
CO binário neutro	183 a 223			
$\text{M} - (\eta^5\text{C}_5\text{H}_5)$	$68,2$ a $121,3$ (diamagnético) -790 a 1430 (paramagnético)			
$\text{Fe} - (\eta^5\text{C}_5\text{H}_5)_2$	$69,2$			
$\text{M} - (\eta^3\text{C}_3\text{H}_5)$	C_2 91 a 129	C_1 e C_3 46 a 79		
$\text{M} - \text{C}_6\text{H}_5$	$\text{M}-\text{C}$ 130 a 193	<i>ortho</i> 132 a 141	<i>meta</i> 127 a 130	<i>para</i> 121 a 131

^a partes por milhão (ppm) em relação a $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$.

TABELA 13.13 Exemplos de deslocamentos químicos de ^1H para os compostos organometálicos

Complexo	Deslocamento químico de ^1H ^a
$\text{Mn}(\text{CO})_5\text{H}$	$-7,5$
$\text{W}(\text{CH}_3)_6$	$1,80$
$\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_3$	$3,06$
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$	$4,04$
$(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}$	$4,12$
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{CH}_3)(=\text{CH}_2)$	$10,22$

NOTA: a partes por milhão (ppm) em relação a $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$.

Os prótons em complexos metila ($\text{M} - \text{CH}_3$) normalmente têm deslocamentos químicos entre 1 e 4 ppm, semelhantes às suas posições nas moléculas orgânicas. Os ligantes π cíclicos, como o $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ e $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$, mais comumente têm deslocamentos químicos ^1H entre 4 e 7 ppm e, devido ao número relativamente grande de prótons envolvidos, podem se prestar à fácil identificação.^{XXX} Os prótons em outros tipos de ligantes orgânicos também têm deslocamentos químicos característicos (Tabela 13.13).

Como em química orgânica, a integração dos picos de RMN dos complexos organometálicos pode fornecer a proporção de átomos em ambientes diferentes. Por exemplo, a área de um pico de ^1H é geralmente proporcional ao número de núcleos que dão origem a esse pico. No entanto, para ^{13}C , este cálculo é menos confiável. Tempos de relaxamento de diferentes átomos de carbono em complexos organometálicos variam muito. Isso pode levar à imprecisão no

^{XXX} Estas faixas são para complexos diamagnéticos. Complexos paramagnéticos podem ter deslocamentos químicos muito maiores, às vezes várias centenas de partes por milhão em relação a tetrametilsilano.

correlacionando a área de pico com o número de átomos (a correlação entre a área e o número de átomos é dependente do relaxamento rápido). A adição de reagentes paramagnéticos pode acelerar o relaxamento e melhorar a validade dos dados de integração. Um composto paramagnético usado frequentemente é $\text{Cr}(\text{acac})_3$ [acac = acetilacetato = $\text{H}_3\text{CC}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{CH}_3^-$].^{XXXI}

Processos de rearranjo molecular

$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}(\text{CO})_2$ tem comportamento de RMN interessante. Este composto contém ligantes η^1 - e η^5 - C_5H_5 . O espectro RMN de ^1H em temperatura ambiente mostra dois singletos de área igual. Um singlete seria esperado para os cinco prótons equivalentes do anel η^5 - C_5H_5 mas é surpreendente para o anel η^1 - C_5H_5 , porque os prótons não são todos equivalentes. Em temperaturas mais baixas, o pico a 4,5 ppm (η^5 - C_5H_5) permanece constante, mas o outro pico de 5,7 ppm se espalha e em seguida, divide-se em novos picos perto de 3,5 e entre 5,9 e 6,4 ppm — consistente com um ligante de η^1 - C_5H_5 . Foi proposto um mecanismo de “anel whizzer”,⁷⁴ Figura 13.54, pelo qual as cinco posições do anel mono-hapto fazem um intercâmbio através de deslocamentos 1,2-metal tão rapidamente a 30 °C que o espectrômetro RMN pode detectar apenas o sinal médio para o anel.⁷⁵ Em temperaturas mais baixas, este processo é mais lento, e as ressonâncias diferentes para os prótons de η^1 - C_5H_5 tornam-se aparentes, também mostrado na Figura 13.54. Discussões mais detalhadas sobre o espectro de RMN de compostos organometálicos, incluindo núcleos não mencionados aqui, são dadas por Elschenbroich.⁷⁶

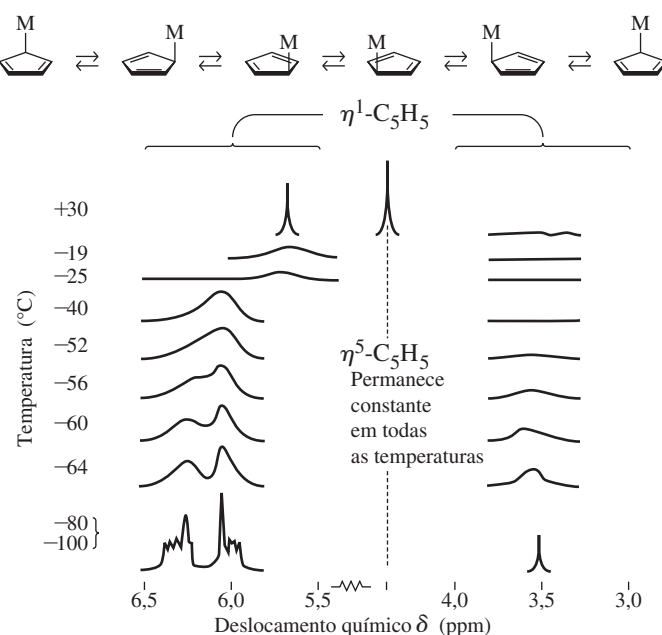
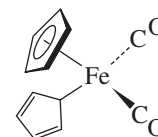
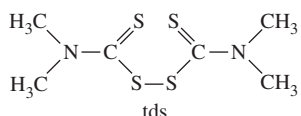


FIGURA 13.54 Mecanismo Ring-Whizzer e espectro de RMN de temperatura variável $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}(\text{CO})_2$. O pico central a 4,5 ppm devido ao ligante η^5 - C_5H_5 permanece constante o tempo todo. Não é mostrado, exceto no espectro de temperatura mais alta, para simplificar a figura. (Reproduzido com permissão de M. H. Bennett, Jr., F. A. Cotton, A. Davison, J. W. Faller, S. J. Lippard, S. M. Morehouse, *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 4371. Copyright 1966. American Chemical Society.)

XXXI Para uma discussão dos problemas associados com a integração em RMN de ^{13}C , consulte J. K. M. Saunders e B. K. Hunter, *Modern NMR Spectroscopy*, W. B. Saunders, New York, 1992.

**EXEMPLO 13.3**

$[(C_5H_5)Mo(CO)_3]_2$ reage com tetrametiltiuramdisulfeto (tds) em tolueno sob refluxo para dar um produto contendo molibdênio com as seguintes características:

RMN de 1H : Dois singletos, em δ 5,48 (área relativa = 5) e δ 3,18 (área relativa = 6). (Para comparação, $[(C_5H_5)Mo(CO)_3]_2$ tem um único pico de RMN de 1H em 5,30.)

IV: Bandas fortes em 1950 e 1860 cm^{-1} .

Espectro de massa: Um padrão semelhante ao padrão do isótopo de Mo com o pico mais intenso em $m/e = 339$. (O isótopo mais abundante do Mo é ^{98}Mo .)

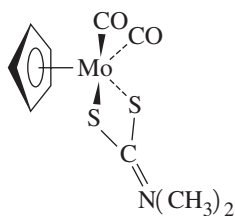
Qual é a identidade mais provável para este produto?

O singlete de RMN de 1H em δ 5,48 sugere a retenção do ligante C_5H_5 (o deslocamento químico tem correspondência próxima com as matérias-primas). O pico em δ 3,18 é provavelmente devido a grupos CH_3 provenientes do tds. A proporção 5:6 de hidrogênios sugere uma relação 1:2 de ligantes C_5H_5 para os grupos CH_3 .

O IV mostra duas bandas na região da carbonila, indicando pelo menos dois ligantes CO no produto.

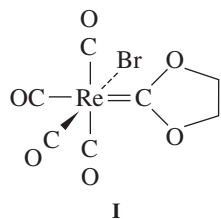
O espectro de massa torna possível determinar a fórmula molecular. Subtraindo-se os fragmentos moleculares que se acredita que estejam presentes da massa total:

Massa total:	339
Massa de Mo (a partir do padrão de espectro de massa)	-98
Massa de C_5H_5	-65
Massa de dois ligantes CO	-56
Massa remanescente	120



A metade da massa de tds é exatamente 120. Corresponde à massa do $S_2CN(CH_3)_2$, o ligante dimetilditiocarbamato. Portanto, a fórmula provável do produto é $(C_5H_5)Mo(CO)_2[S_2CN(CH_3)_2]$. Esta fórmula tem a relação 5:6 de prótons necessária em dois ambientes magnéticos e deverá dar origem a duas vibrações de estiramento C—O (porque não se esperaria que as carbonilas fossem orientadas em ângulos de 180° em relação uma a outra em tal molécula).

Na prática, informações adicionais provavelmente vão ajudar a caracterizar os produtos da reação. Por exemplo, o exame complementar do espectro infravermelho neste caso mostra uma banda moderadamente intensa em 1.526 cm^{-1} , um local comum para bandas de estiramento C—N em complexos ditiocarbamato. A análise do padrão de fragmentação dos espectros de massa também pode fornecer informações úteis sobre os fragmentos moleculares.

**EXEMPLO 13.4**

Quando uma solução de tolueno contendo **I** e excesso de trifetilfosfina é aquecida ao refluxo, primeiro, o composto **II** é formado, e em seguida o composto **III**. **II** tem bandas de infravermelhos em 2038, 1958 e 1906 cm^{-1} ; **III** em 1944 e 1860 cm^{-1} . Os dados RMN de 1H e ^{13}C [valores δ (área relativa)] são os seguintes:

I	II	III
1H : 4,83 singlete	7,62; 7,41 multipletos (15)	7,70; 7,32 multipletos (15)
	4,19 multiplete (4)	3,39 singlete (2)
^{13}C : 224,31	231,02	237,19
187,21	194,98	201,85
185,39	189,92	193,83
184,01	188,98	127,75–134,08 (vários picos)
73,33	129,03–134,71 (vários picos)	68,80
	72,26	

Informações adicionais úteis: o sinal ^{13}C de I em δ 224,31 é semelhante ao deslocamento químico dos carbonos do carbeno em compostos semelhantes. Os picos entre δ 184 e 202 correspondem a carbonilas. E o pico em δ 73,33 é típico de pontes CH_2CH_2 em complexos dioxicarbeno.

Identifique II e III.

Este é um bom exemplo da utilidade da RMN de ^{13}C . Tanto II quanto III têm picos com deslocamentos químicos similares ao pico em δ 224,31 para I, sugerindo que o ligante carbeno seja mantido na reação. Da mesma forma, II e III têm picos perto de δ 73,33, outra indicação que o ligante carbeno permanece intacto.

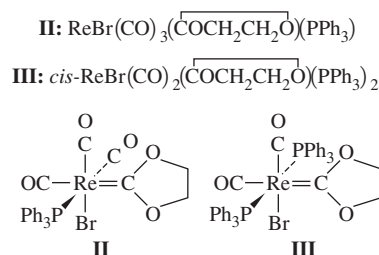
Os picos de ^{13}C na faixa δ 184 até 202 podem ser atribuídos aos grupos carbonila. II e III mostram novos picos na faixa δ 129 a 135. A explicação mais provável é que a reação química envolva a substituição das carbonilas por trifenilfosfinas e que os novos picos na faixa de 129 a 135 sejam devidos aos fenil carbonos das fosfinas.

Os dados da RMN de ^1H são compatíveis com a substituição dos ligantes CO por fosfinas. Em II e III, a integração dos picos $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ (δ 4,19 e 3,39, respectivamente) e os picos de fenil (δ 7,32 para 7,70) fornecem as proporções esperadas para a substituição de um e dois COs.

Dados IV estão de acordo com essas conclusões. Em II, as três bandas na região da carbonila são compatíveis com a presença de três COs, em uma disposição *mer* ou *fac*.^{XXXII}

Em III, os dois C=O alongados correspondem às duas carbonilas *cis* uma a outra.

As fórmulas químicas destes produtos podem ser escritas da seguinte forma:



EXERCÍCIO 13.13

Usando dados de RMN de ^{13}C , determine se é mais provável que II seja um isômero *fac* ou *mer*.⁷⁷

Referências

1. W. C. Zeise, *Ann. Phys. Chem.*, **1831**, 21, 497–541. Uma tradução de excertos deste livro pode ser encontrada em G. B. Kauffman, ed., *Classics in Coordination Chemistry*, Part 2, Dover, New York, 1976, pp. 21–37. Uma revisão da história do ânion do sal de Zeise, incluindo algumas referências anteriores, foi publicada: D. Seyferth, *Organometallics*, **2001**, 20, 2.
2. R. A. Love, T. F. Koetzle, G. J. B. Williams, L. C. Andrews, R. Bau, *Inorg. Chem.*, **1975**, 14, 2653.
3. L. Mond, *J. Chem. Soc.*, **1890**, 57, 749.
4. V. Grignard, *Ann. Chim.*, **1901**, 24, 433. Uma versão em inglês da maioria deste trabalho está em P. R. Jones e E. Southwick, *J. Chem. Educ.*, **1970**, 47, 290.
5. T. J. Kealy P. L. Pauson, *Nature*, **1951**, 168, 1039.
6. J. D. Dunitz, L. E. Orgel, R. A. Rich, *Acta Crystallogr.*, **1956**, 9, 373.
7. E. A. V. Ebsworth, D. W. H. Rankin e S. Cradock, *Structural Methods in Inorganic Chemistry*, 2nd ed., Blackwell Scientific, Oxford UK, 1991.
8. P. R. Mitchell R. V. Parish, *J. Chem. Educ.*, **1969**, 46, 311. Ver também W. B. Jensen, *J. Chem. Educ.*, **2005**, 82, 28.
9. A. S. Goldman K. Krogh-Jespersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 12159.
10. D. S. Ginley M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 3533; R. J. Klingler, W. Butler M. D. Curtis, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 3535.
11. A. L. Sargent M. B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 1563 e demais referências.

^{XXXII} Em um complexo octaédrico de fórmula *fac*- $\text{ML}_3(\text{CO})_3$ (tendo simetria C_{3v}), apenas duas bandas de estiramento da carbonila são esperadas, se todos os ligantes L forem idênticos. No entanto, neste caso, existem três ligantes diferentes além de CO; o grupo de pontos C_1 , e esperam-se três bandas.

12. L. Mond, C. Langer, F. Quincke, *J. Chem. Soc.*, **1890**, 57, 749; reprinted in *J. Organomet. Chem.*, **1990**, 383, 1.
13. C. P. Horwitz D. F. Shriver, *Adv. Organomet. Chem.*, **1984**, 23, 219.
14. W. Petz, *Coord. Chem. Rev.*, **2008**, 252, 1689 e demais referências citadas.
15. Y. Mutoh, N. Kozono, K. Ikenage, Y. Ishii, *Coord. Chem. Rev.*, **2012**, 256, 589.
16. P. V. Broadhurst, *Polyhedron*, **1985**, 4, 1801.
17. J. Jiang, S. A. Koch, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 158.
18. J. Jiang, S. A. Koch, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2001**, 40, 2629; T. B. Rauchfuss, S. M. Contakes, S. C. N. Hsu, M. A. Reynolds S. R. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 6933; S. M. Contakes, S. C. N. Hsu, T. B. Rauchfuss, S. R. Wilson, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 1670.
19. J. R. Dethlefsen, A. Døssing, E. D. Hedegård, *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 8769.
20. T. J. Crevier, S. Lovell, J. M. Mayer, A. L. Rheingold, I. A. Guzei, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 6607.
21. G. J. Kubas, *Comments Inorg. Chem.*, **1988**, 7, 17; R. H. Crabtree, *Acc. Chem. Res.*, **1990**, 23, 95; G. J. Kubas, *Acc. Chem. Res.*, **1988**, 21, 120.
22. S. C. Abrahams, A. P. Ginsberg, K. Knox, *Inorg. Chem.*, **1964**, 3, 558.
23. G. J. Kubas, R. R. Ryan, B. I. Swanson, P. J. Vergamini, H. J. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 451.
24. J. K. Burdett, O. Eisenstein e S. A. Jackson, "Transition Metal Dihydrogen Complexes: Theoretical Studies," in A. Dedieu, ed., *Transition Metal Hydrides*, VCH, New York, 1992, pp. 149–184; N. K. Szymczak, D. R. Tyler, *Coord. Chem. Rev.*, **2008**, 252, 212.
25. F. A. Cotton, *Chemical Applications of Group Theory*, 3rd ed., Wiley-Interscience, 1990, pp. 142–159.
26. A. Haaland J. E. Nilsson, *Acta Chem. Scand.*, **1968**, 22, 2653; A. Haaland, *Acc. Chem. Res.*, **1979**, 12, 415.
27. P. Seiler J. Dunitz, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1982**, 38, 1741.
28. J. C. Giordan, J. H. Moore, J. A. Tossell, *Acc. Chem. Res.*, **1986**, 19, 281; E. Rühl, A. P. Hitchcock, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 5069.
29. Y. Yu, A. D. Bond, P. W. Leonard, U. J. Lorenz, T. V. Timofeeva, K. P. C. Vollhardt, G. D. Whitener, A. A. Yakovenko, *Chem. Commun.*, **2006**, 2572.
30. I. Resa, E. Carmona, E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, *Science*, **2004**, 305, 1136; A. Grierrane, I. Resa, A. Rodriguez, E. Carmona, E. Alvarez, E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, A. Galindo, D. del Rio, R. A. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 693.
31. D. L. Kays, S. Aldridge, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2009**, 48, 4109.
32. S. Krieck, H. Görls, L. Yu, M. Reiher, M. Westerhausen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 2977; S. Krieck, H. Görls, M. Westerhausen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 12492.
33. J. M. Hawkins, A. Meyer, T. A. Lewis, S. D. Loren, F. J. Hollander, *Science*, **1991**, 252, 312.
34. P. J. Fagan, J. C. Calabrese, and B. Malone, "The Chemical Nature of C60 as Revealed by the Synthesis of Metal Complexes," in G. S. Hammond and V. J. Kuck, eds., *Fullerenes*, ACS Symposium Series 481, American Chemical Society, Washington, DC, 1992, pp. 177–186; R. E. Douthwaite, M. L. H. Green, A. H. H. Stephens, J. F. C. Turner, *Chem. Commun.*, **1993**, 1522; P. J. Fagan, J. C. Calabrese, B. Malone, *Science*, **1991**, 252, 1160.
35. J. R. Heath, S. C. O'Brien, Q. Zhang, Y. Liu, R. F. Curl, H. W. Kroto, R. E. Smalley, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 7779; H. Shinohara, H. Yamaguchi, N. Hayashi, H. Sato, M. Ohkohchi, Y. Ando, Y. Saito, *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 4259.
36. R. C. Haddon, A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, D. W. Murphy, S. H. Glarum, T. T. M. Palstra, A. P. Ramirez, S. J. Duclos, R. M. Fleming, T. Siegrist e R. Tycko, "Conductivity and Superconductivity in Alkali Metal Doped C60," in Hammond and Kuck, *Fullerenes*, pp. 71–89.
37. R. C. Haddon, *Acc. Chem. Res.*, **1992**, 25, 127.
38. J. M. Hawkins, *Acc. Chem. Res.*, **1992**, 25, 150 e demais referências.
39. P. J. Fagan, J. C. Calabrese, B. Malone, *Acc. Chem. Res.*, **1992**, 25, 134; D. Soto e R. Salcedo, *Molecules*, **2012**, 17, 7151.
40. P. J. Fagan, J. C. Calabrese, B. Malone, *Science*, **1991**, 252, 1160.
41. P. J. Fagan, J. C. Calabrese, B. Malone, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 9408. Ver também P. V. Broadhurst, *Polyhedron*, **1985**, 4, 1801.
42. H. Shinohara, H. Yamaguchi, N. Mayashi, H. Sato, M. Ohkohchi, Y. Ando, Y. Saito, *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 4259.
43. M. M. Olmstead, A. de Bettencourt-Dias, J. C. Duchamp, S. Stevenson, D. Marciu, H. C. Dorn, A. L. Balch, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2001**, 40, 1223.
44. A. J. Shortland, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1973**, 872.
45. B. Blom, H. Clayton, M. Kilkenny, J. R. Moss, *Adv. Organomet. Chem.*, **2006**, 54, 149.
46. E. O. Fischer, A. Maasbol, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1964**, 3, 580.
47. R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, 6796.
48. E. O. Fischer, *Adv. Organomet. Chem.*, **1976**, 14, 1.
49. C. G. Kreiter, E. O. Fischer, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1969**, 8, 761.
50. O. S. Mills A. D. Redhouse, *J. Chem. Soc. A*, **1968**, 642.
51. K. H. Dötz, H. Fischer, P. Hoffmann, F. R. Kreissl, U. Schubert, and K. Weiss, *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim, Germany, 1983, pp. 120–122.
52. E. O. Fischer, G. Kreis, C. G. Kreiter, J. Müller, G. Huttner, H. Lorentz, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1973**, 12, 564.
53. H. P. Kim e R. J. Angelici, "Transition Metal Complexes with Terminal Carbyne Ligands," in *Adv. Organomet. Chem.*, **1987**, 27, 51; H. Fischer, P. Hoffmann, F. R. Kreissl, R. R. Schrock, U. Schubert e K. Weiss, *Carbyne Complexes*, VCH, Weinheim, Germany, 1988.
54. R. G. Carlson, M. A. Gile, J. A. Heppert, M. H. Mason, D. R. Powell, D. Vander Velde, J. M. Vilain, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 1580.
55. J. B. Gary, C. Buda, M. J. A. Johnson, B. D. Dunietz, *Organometallics*, **2008**, 27, 814.
56. A. Krapp, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 16646.
57. S. R. Caskey, M. H. Stewart, J. E. Kivela, J. R. Sootsman, M. J. A. Johnson, J. W. Kampf, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 16750; Y. Mutoh, N. Kozono, M. Araki, N. Twuchida, K. Takano, Y. Ishii, *Organometallics*, **2010**, 29, 519.
58. M. I. Bruce, *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, 248, 1603.
59. V. Cadierno J. Gimeno, *Chem. Rev.*, **2009**, 109, 3512.
60. M. Dede, M. Drexler, H. Fischer, *Organometallics*, **2007**, 26, 4294.
61. C. Coletti, A. Marrone, N. Re, *Acc. Chem. Res.*, **2012**, 45, 139.
62. P. Aguirre-Etcheverry D. O'Hare, *Chem. Rev.*, **2010**, 110, 4839.
63. Q. L. Zheng, J. C. Bohling, T. B. Peters, A. C. Frisch, F. Hampel, J. A. Gladysz, *Chem-Eur. J.*, **2006**, 12, 6486.
64. S. Szafert, J. A. Gladysz, *Chem. Rev.*, **2006**, 106, PR1.
65. Q. Zheng J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 10508.
66. M. I. Bruce, K. Costuas, B. G. Ellis, J.-F. Halet, P. J. Low, B. Moubaraki, K. S. Murray, N. Ouddaï, G. J. Perkins, B. W. Skelton, A. H. White, *Organometallics*, **2007**, 26, 3735.
67. L. de Quadras, F. Hampel, J. A. Gladysz, *Dalton Trans.*, **2006**, 2929.

68. N. Wiesbach, Z. Baranov, A. Gauthier, J. H. Reibenspies, J. A. Gladysz, *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 7562.
69. G. Parkin, "Classification of Organotransition Metal Compounds" in *Comprehensive Organometallic Chemistry III—From Fundamentals to Applications*, R. H. Crabtree, D. M. P. Mingos (eds.), Elsevier, 2007, Volume 1, pp. 1–57; M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, 500, 127.
70. G. Parkin, *J. Chem. Educ.*, **2006**, 83, 791.
71. B. E. Mann, "¹³C NMR Chemical Shifts and Coupling Constants of Organometallic Compounds," in *Adv. Organomet. Chem.*, **1974**, 12, 135; P. W. Jolly and R. Mynott, "The Application of ¹³C NMR Spectroscopy to Organo-Transition Metal Complexes," in *Adv. Organomet. Chem.*, **1981**, 19, 257; E. Breitmaier and W. Voelter, *Carbon 13 NMR Spectroscopy*, VCH, New York, 1987; E. A. V. Ebsworth, D. W. H. Rankin, and S. Craddock, *Structural Methods in Inorganic Chemistry*, 2nd ed., Blackwell, Oxford, 1991, pp. 414–425.
72. Breitmaier e Voelter, *Carbon 13 NMR Spectroscopy*. pp. 127–133, 166–167, 172–178.
73. P. C. Lauterbur, R. B. King, *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, 87, 3266.
74. C. H. Campbell, M. L. H. Green, *J. Chem. Soc., A*, **1970**, 1318.
75. M. J. Bennett, Jr., F. A. Cotton, A. Davison, J. W. Faller, S. J. Lippard, S. M. Morehouse, *J. Am. Chem. Soc.*, **1966**, 88, 4371. Para um resumo dos primeiros desenvolvimentos no uso de RMN para observar processos de rearranjo molecular, consulte F. A. Cotton, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 643.
76. C. Elschenbroich, *Organometallics*, 3rd ed., Wiley-VCH, Wiesbaden, Germany, 2005.
77. G. L. Miessler, S. Kim, R. A. Jacobson, R. A. Angelici, *Inorg. Chem.*, **1987**, 26, 1690.

Referências gerais

Muitas informações sobre compostos organometálicos estão incluídas em duas referências inorgânicas gerais: N. N. Greenwood e A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 2nd ed., Butterworth Heinemann, Oxford, 1997, e F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, e M. Bochman, *Advanced Inorganic Chemistry*, 6th ed., Wiley InterScience, New York, 1999. G. O. Spessard e G. L. Miessler, *Organometallic Chemistry*, Oxford University Press, New York, 2010. C. Elschenbroich, *Organometallics*, 3rd ed., Wiley-VCH, Wiesbaden, Germany, 2005. J. F. Hartwig, *Organotransition Metal Chemistry, From Bonding to Catalysis*, University Science Books, Mill Valley, CA, 2010. Fornece ampla discussão, com inúmeras referências, de muitos tipos adicionais de compostos organometálicos, além daqueles discutidos neste capítulo. As referências mais abrangentes na química organometálica são os conjuntos de múltiplos volumes, editados por G. Wilkinson e F. G.

A. Stone, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1982, by E. W. Abel, F. G. A. Stone e G. Wilkinson, *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Pergamon Press, Oxford, 1995, e por R. H. Crabtree e D. M. P. Mingos, *Comprehensive Organometallic Chemistry III*, Elsevier, 2007.

Cada um desses conjuntos tem uma extensa lista de referências em compostos organometálicos que foram caracterizados estruturalmente por difração de raios X, elétrons ou nêutrons. É uma referência útil para fontes da literatura sobre a síntese, as propriedades e as reações de compostos organometálicos específicos está em: J. Buckingham e J. E. Macintyre, editors, *Dictionary of Organometallic Compounds*, Chapman and Hall, London, 1984, para o qual também foram publicados volumes suplementares. A série *Advances in Organometallic Chemistry*, Academic Press, San Diego, fornece artigos de revisão muito valiosos.

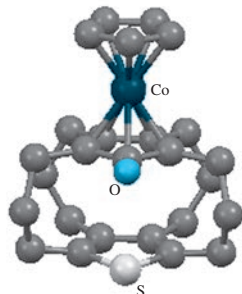
Problemas

- 13.1. Qual das seguintes moléculas obedece a regra dos 18 elétrons?
- $\text{Fe}(\text{CO})_5$
 - $[\text{Rh}(\text{bipi})_2\text{Cl}]^+$
 - $(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Re}(\equiv\text{O})_3$, onde $\text{Cp}^* = \text{C}_5(\text{CH}_3)_5$
 - $\text{Re}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2\text{N}$
 - $\text{Os}(\text{CO})(\equiv\text{CPh})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$
 - Os complexos CE na Tabela 13.3
- 13.2. Quais dos seguintes complexos quadrado-planares possuem configurações de valência de 16 elétrons?
- $\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$
 - $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$
 - $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$
 - cis*- $\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2$
- 13.3. Com base na regra de 18 elétrons, identifique o metal de transição da primeira fileira para cada uma das seguintes alternativas:
- $[\text{M}(\text{CO})_7]^+$
 - $\text{H}_3\text{CM}(\text{CO})_5$
 - $\text{M}(\text{CO})_2(\text{CS})(\text{PPh}_3)\text{Br}$
 - $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})]^-$
 - $$\begin{array}{c}
 \text{OCH}_3 \\
 \diagup \\
 (\text{OC})_5\text{M}=\text{C} \\
 \diagdown \\
 \text{C}_6\text{H}_5
 \end{array}$$
 - $[(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_4)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}]^+$
 - $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CH}_3)(\text{NO})$ (tem NO linearmente coordenado)
 - $[\text{M}(\text{CO})_4\text{I}(\text{difos})]^-$ (difos = 1,2-bis(difenilfosfino)etano)
- 13.4. Determine a ordem de ligação metal-metal compatível com a regra de 18 elétrons para o seguinte:
- 13.5. Identifique o mais provável metal de transição da segunda fileira para cada uma das seguintes opções:
- $[\text{M}(\text{CO})_3(\text{NO})]^-$
 - $[\text{M}(\text{PF}_3)_2(\text{NO})_2]^+$ (contém M—N—O linear)
 - $[\text{M}(\text{CO})_4(\mu_2\text{-H})]_3$
 - $\text{M}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2\text{Cl}$ (complexo quadrado-planar)
- 13.6. Com base na regra de 18 elétrons, determine a carga esperada nos seguintes:
- $[\text{Co}(\text{CO})_3]^Z$
 - $[\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{NO})]^Z$ (contém M—N—O linear)
 - $[\text{Ru}(\text{CO})_4(\text{GeMe}_3)]^Z$
 - $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{V}(\text{CNCH}_3)_5]^Z$
 - $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_5]^Z$
 - $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{Ni}_3(\mu_3\text{-CO})_2]^Z$
- 13.7. Determine a quantidade desconhecida:
- $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_x]_2$ (tem ligação simples W—W)
 - $$\begin{array}{c}
 \text{O} \\
 \diagup \quad \diagdown \\
 \text{Br}(\text{CO})_x\text{Re}=\text{C} \quad \text{O} \\
 \diagdown \quad \diagup \\
 \text{O}
 \end{array}$$
 - $[(\text{CO})_3\text{Ni—Co}(\text{CO})_3]^Z$

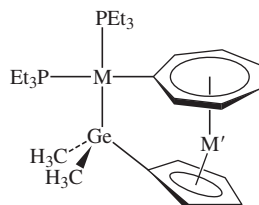
- d. $[\text{Ni}(\text{NO}_3(\text{SiMe}_3)]^Z$ (tem $\text{M}-\text{N}-\text{O}$ linear)
 e. $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_x]_2$ (tem ligação $\text{Mn}=\text{Mn}$)

13.8 Determine a quantidade desconhecida:

- a. A hapticidade do anel inferior no superfano misto (Ver S. Gath, R. Gleiter, F. Rominger, C. Bleiholder, *Organometallics*, **2007**, 26, 644. Estrutura gerada com dados CIF, com os átomos de hidrogênio omitidos, para facilitar a visualização.)



- b. O metal de transição M da terceira fileira, de 16 elétrons à esquerda e o metal de transição M' da primeira fileira, de 16 elétrons à direita (Ver M. Tamm, A. Kunst, T. Bannenberg, S. Randoll, P. G. Jones, *Organometallics* **2007**, 26, 417.)



13.9 A Figura 13.35 mostra exemplos de complexos contendo os dois ligantes C_5H_5 e CO para metais de transição dos grupos 4–8. Que complexos contendo os dois ligantes seria compatível com a regra de 18 elétrons para metais de transição da primeira fileira nos grupos 9–11? Considere os complexos contendo um ou dois átomos de metal.

13.10 Níquel tetracarbonila, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, é uma espécie de 18 elétrons. Usando um diagrama orbital molecular qualitativo, explique a estabilidade desta molécula de 18 elétrons. (Ver A. W. Ehlers, S. Dapprich, S. V. Vyboishchikov, G. Frenking, *Organometallics*, **1996**, 15, 105.)

13.11 A vibração de estiramento $\text{Re}-\text{O}$ em $\text{Re}(\text{I}^{16}\text{O})\text{I}(\text{HC}\equiv\text{CH})_2$ é 975 cm^{-1} . Preveja a posição da banda de estiramento $\text{Re}-\text{O}$ em $\text{Re}(\text{I}^{18}\text{O})\text{I}(\text{HC}\equiv\text{CH})_2$. (Ver J. M. Mayer, D. L. Thorn, T. H. Tulip, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 7454.)

13.12 O composto $\text{W}(\text{O})\text{Cl}_2(\text{CO})(\text{PMePh}_2)_2$ tem $\nu(\text{CO})$ a 2006 cm^{-1} . Você prevê que $\nu(\text{CO})$ para $\text{W}(\text{S})\text{Cl}_2(\text{CO})(\text{PMePh}_2)_2$ tenha mais ou menos energia? Explique resumidamente. (Ver J. C. Bryan, S. J. Geib, A. L. Rheingold, J. M. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 2826.)

13.13 A distância vanádio-carbono em $\text{V}(\text{CO})_6$ é 200 pm , mas apenas 193 pm em $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$. Explique.

13.14 Descreva, usando esboços, como os seguintes ligantes podem atuar como doadores- σ e aceptores- π :

- a. CN^- b. $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ c. SCN^-

13.15 a. Explique a tendência a seguir nas frequências IV:

$[\text{Cr}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{4-}$	$\nu(\text{NO}) = 1515\text{ cm}^{-1}$
$[\text{Mn}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{3-}$	$\nu(\text{NO}) = 1725\text{ cm}^{-1}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$	$\nu(\text{NO}) = 1939\text{ cm}^{-1}$

- b. O íon $[\text{RuCl}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2]^+$ tem bandas de estiramento $\text{N}-\text{O}$ em 1687 e 1845 cm^{-1} . As bandas de estiramento $\text{C}-\text{O}$ dos complexos dicarbonila normalmente estão muito mais próximos em energia. Explique.

13.16 Faça o esboço dos orbitais moleculares π para os seguintes:

- a. CO_2
 b. 1,3,5-Hexatrieno
 c. Ciclobutadieno, C_4H_4
 d. Ciclo- C_7H_7

13.17 Para a molécula hipotética $(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_4)\text{Mo}(\text{CO})_4$:

- a. Assumindo a geometria C_{4v} , preveja o número de bandas $\text{C}-\text{O}$ IV ativas.
 b. Faça o esboço dos orbitais moleculares π para do ciclobutadieno. Para cada um, indique quais orbitais s , p e d de Mo são de simetria adequada para a interação. (Dica: atribuir que o eixo z seja colinear ao eixo C_4).

13.18 Usando a tabela de caracteres D_{5h} no Apêndice C:

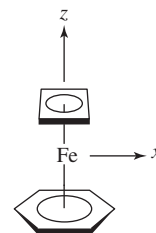
- a. Atribua rótulos de simetria (rótulos de representações irreduzíveis) para os grupo orbitais mostrados na Figura 13.27.
 b. Atribua rótulos de simetria para os orbitais atômicos de Fe em um ambiente D_{5h} .
 c. Verifique se as interações orbitais para ferroceno, mostrado na Figura 13.28, estão entre os orbitais atômicos de Fe e os grupo orbitais de simetria correspondente.

13.19 Dibenzocromo, $(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}$, é um composto sanduíche com dois anéis de benzeno paralelos em uma conformação eclipsada. Para esta molécula,

- a. Faça o esboço dos orbitais π do benzeno.
 b. Faça o esboço dos grupo orbitais, usando orbitais π dos dois anéis de benzeno.
 c. Para cada um dos doze grupos de orbitais, identifique o(s) orbital(s) Cr de simetria adequada para a interação.
 d. Faça o esboço de um diagrama de nível de energia dos orbitais moleculares.

13.20 Embora da ligação no isômero ferroceno proposto $(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Fe}$ tenha sido estudada teoricamente, a síntese desta molécula não foi relatada (C. M. Brett, B. E. Bursten, *Polyhedron*, **2004**, 23, 2993). Para esta molécula:

- a. Qual é o seu grupo de pontos?
 b. Gere uma representação (reduzível) utilizando como base os orbitais p dos anéis C_4H_4 e C_6H_6 que podem participar de interações π .
 c. Reduza esta representação para seus componentes irreduzíveis e combine estes com os orbitais apropriados de Fe.



13.21 Preveja o número de vibrações de estiramento $\text{C}-\text{O}$ IV ativas para $\text{W}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)$ considerando a geometria C_{3v} .

13.22 No presente capítulo, afirmou-se que as carbonilas binárias altamente simétricas de simetria T_d e O_h devem mostrar apenas uma única banda de estiramento $\text{C}-\text{O}$ ao infravermelho. Verifique esta afirmação analisando as vibrações $\text{C}-\text{O}$ de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ e $\text{Cr}(\text{CO})_6$ pelo método de simetria, descrito no Capítulo 4.

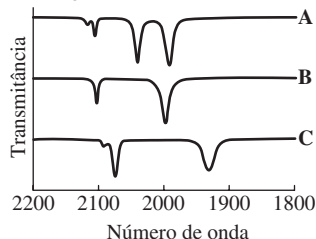
13.23 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ e $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ têm simetria D_{4d} . Quantas bandas de estiramento da carbonila IV ativas você prevê para estes compostos?

13.24 Quando hexacarbonila de tungstênio é refluxada em butironitrila, $\text{C}_3\text{H}_7\text{CN}$, o produto **X** é formado primeiro. O refluxo continuado converte **X** para **Y** e refluxo muito longo (vários dias) converte **Y** para **Z**. No entanto, mesmo com refluxo durante várias semanas não converte o composto **Z** em outro produto. Além disso, em cada passo da reação, é libertado um gás incolor. As seguintes bandas infravermelhas são observadas (cm^{-1}):

X:	2077	Y:	2017	Z:	1910
	1975		1898		1792
	1938		1842		

- Proponha as estruturas de **X**, **Y** e **Z**. Onde mais de um isômero for possível, determine o isômero que tenha a melhor correspondência com os dados de infravermelho. (Nota: uma banda fraca em **Y** pode ser obscurecida por outras bandas).
- Justifique a tendência na posição da sequência de bandas infravermelhas $\text{X} \rightarrow \text{Y} \rightarrow \text{Z}$.
- Sugira por que **Z** não reage mais quando refluxado em butironitrila. (Ver G. J. Kubas, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 692.)

13.25 Os espectros infravermelhos de *trans*- e *cis*- $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CN})_4]^{2-}$ e de $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{CN})_5]^{3-}$ são mostrados abaixo.



- Que bandas de estiramento ocorrem em baixa energia, aquelas para o ligante CO ou para o ligante CN^- ? Explique.
- Quantas bandas de estiramento $\text{C}=\text{O}$ e $\text{C}=\text{N}$ você preveria para cada um destes complexos com base em sua simetria? Relacione os complexos com seus espectros. (Reproduzido com permissão de S. M. Contakes, S. C. N. Hsu, T. B. Rauchfuss, S. R. Wilson, *Inorg. Chem.*, **41**, 1670. Copyright 2002. American Chemical Society.)

13.26 Amostras de $\text{Fe}(\text{CO})(\text{PF}_3)_4$ mostram duas bandas de estiramento da carbonila, em 2038 e 2009 cm^{-1} .

- Como é possível para este composto apresentar duas bandas de carbonila?
- $\text{Fe}(\text{CO})_5$ tem bandas de carbonila em 2025 e 2000 cm^{-1} . Você colocaria PF_3 acima ou abaixo de CO na série espectroquímica? Explique resumidamente. (Ver H. Mahnke, R. J. Clark, R. Rosanske, R. K. Sheline, *J. Chem. Phys.*, **1974**, 60, 2997.)

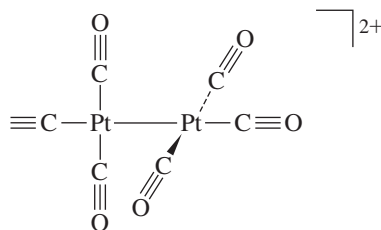
13.27 Foram relatadas evidências de dois isômeros do $\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{PEt}_2)_3$, um com as carbonilas ocupando posições axiais em uma estrutura trigonal-bipiramidal e a outra com as carbonilas ocupando posições equatoriais. A espectroscopia infravermelha poderia diferenciar estes isômeros? Quantas vibrações de estiramento carbono-oxigênio seriam esperadas para cada um? (Ver M. Ogasawara, F. Maseras, N. Gallego-Planas, W. E. Streib, O. Eisenstein, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 7468.)

13.28 Explique a observação que $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]^+$ tem apenas uma única frequência de estiramento da carbonila.

13.29 Além dos complexos de hexacarbonila mostrados na Seção 13.4.1, o íon $[\text{Ir}(\text{CO})_6]^{3+}$ foi relatado. Preveja a posição da vibração de estiramento da carbonila neste complexo. (Ver C. Bach, H. Willner, C. Wang, S. J. Rettig, J. Trotter, F. Aubke, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1996**, 35, 1974.)

13.30 Os caminhos para uma variedade de cátions carbonila do metal de transição homolético já foram desenvolvidos.

- Três desses cátions são $[\text{Hg}(\text{CO})_2]^{2+}$, $[\text{Pt}(\text{CO})_4]^{2+}$ e $[\text{Os}(\text{CO})_6]^{2+}$. Preveja qual deles tem a menor energia da vibração de estiramento carbono-oxigênio no infravermelho. (Ver H. Willner, F. Aubke, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1997**, 36, 2402.)
- Acredita-se que o cátion $[\{\text{Pt}(\text{CO})_3\}_2]^{2+}$ tenha a estrutura mostrada, com simetria D_{2d} . Preveja o número de bandas de estiramento carbono-oxigênio observáveis ao infravermelho para este íon e preveja a região aproximada no espectro onde podem ser observadas essas bandas.



13.31 O espectro de Raman de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ na piridina tem bandas em 2119 e 2015 cm^{-1} . A irradiação de microondas desta solução produziu três produtos com as seguintes

Bandas de Raman:

Composto J: 2071, 1981 cm^{-1}

Composto K: 1892 cm^{-1}

Composto L: 1600 cm^{-1}

- Determine as representações irreduzíveis, combinando as bandas de Raman ativas de $\text{Mo}(\text{CO})_6$.
- Com base nos dados de Raman, proponha as estruturas de **J**, **K**, e **L**. (Ver T. M. Barnard, N. E. Leadbeater, *Chem. Commun.*, **2006**, 3615.)

13.32 Um dos primeiros complexos tionitrosila a ser relatado foi $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{NS})$. Este composto tem bandas de carbonila em 1962 e 2033 cm^{-1} . As bandas correspondentes para $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{NO})$ são em 1955 e 2028 cm^{-1} . Com base nas evidências ao IV, NS irá se comportar como um aceptor- π mais forte ou mais fraco desses compostos? Explique resumidamente. (Ver T. J. Greenough, B. W. S. Kolthammer, P. Legzdins, J. Trotter, *Chem. Commun.*, **1978**, 1036.)

13.33 Os derivados ^{14}N e ^{15}N de $\text{TpOs}(\text{NS})\text{Cl}_2$ [Tp = hidrottris(1-pirazolil)borato, um ligante tridentado] foram preparados. O derivado ^{14}N tem estiramento nitrogênio-enxofre em 1284 cm^{-1} . Preveja o estiramento $\text{N}=\text{S}$ para o derivado ^{15}N . (Ver T. J. Crevier, S. Lovell, J. M. Mayer, A. L. Rheingold, I. A. Guzei, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 6607.)

13.34 O complexo $[\text{Ru}(\text{CO})_6][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$ tem uma banda infravermelha forte em 2199 cm^{-1} . O espectro de $[\text{Ru}(\text{CO})_6][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$ também foi relatado. Você esperaria que a banda observada em 2199 cm^{-1} para o composto ^{12}C seja desviado para maior ou

menor energia que o composto análogo ^{13}C ? (Ver C. Wang, B. Bley, G. Balzer-Jöllenbeck, A. R. Lewis, S. C. Siu, H. Willner, F. Aubke, *Chem. Commun.*, **1995**, 2071.)

13.35 Preveja os produtos das seguintes reações:

- $\text{Mo}(\text{CO})_6 + \text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{PPh}_2 \xrightarrow{\Delta}$
- $(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)(\eta^1-\text{C}_3\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2 \xrightarrow{h\nu}$
- $(\eta^5-\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\text{CO})_2 \xrightarrow{\Delta}$ (produto dimérico, contém um CO por metal)
- $\text{V}(\text{CO})_6 + \text{NO} \longrightarrow$
- $\text{W}(\text{CO})_5[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{OC}_2\text{H}_5)] + \text{BF}_3 \longrightarrow$
- $[(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \longrightarrow$

13.36 Os complexos de fórmula $\text{Rh}(\text{CO})(\text{fosfina})_2\text{Cl}$ tem as bandas de estiramento C—O mostradas abaixo. Relacione as bandas infravermelhas com a fosfina adequada. Fosfinas: $\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{F})_3$, $\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me})_3$, $\text{P}(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3$, $\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$; $\nu(\text{CO})$, cm^{-1} : 1923, 1965, 1984, 2004.

13.37 Para cada um dos seguintes conjuntos, qual complexo você esperaria que tivesse a frequência de estiramento C—O mais alta?

a. $\text{Fe}(\text{CO})_5$	$\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{PF}_3)$	$\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{PCl}_3)$	$\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{PMe}_3)$
b. $[\text{Re}(\text{CO})_6]^+$	$\text{W}(\text{CO})_6$	$[\text{Ta}(\text{CO})_6]^-$	
c. $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PCl}_3\text{Ph})_3$	$\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PCl}_2\text{Ph})_3$	$\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_3$	$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{py}_3$ (py = piridina)

13.38 Quando $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{PH}_3)$ e $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{NH}_3)$ são oxidados por um elétron:

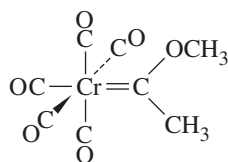
- Qual é a mudança no EECL?
- A distância C—O aumenta ou diminui? Explique resumidamente.
- Quando $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{PH}_3)$ é oxidado, qual é o efeito sobre a distância Cr—P? Explique resumidamente.
- Quando $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{NH}_3)$ é oxidado, qual é o efeito sobre a distância Cr—N? Explique resumidamente. (T. Leyssens, D. Peeters, A. G. Orpen, J. N. Harvey, *New J. Chem.*, **2005**, 29, 1424.)

13.39 Organize os complexos a seguir em ordem da frequência esperada de suas bandas $\nu(\text{CO})$. (Ver Ernst MF, Roddick DM. *Inorg. Chem.* 1989, 28, 1624.)



13.40 N_2 livre tem uma vibração de estiramento (não observável por IV; por quê?) a 2331 cm^{-1} . Você esperaria que a vibração de estiramento para N_2 coordenado tivesse maior ou menor energia? Explique resumidamente.

13.41 O espectro de RMN de ^1H do complexo carbeno mostrado abaixo apresenta dois picos de intensidade igual, a 40°C . A -40°C , a RMN mostra quatro picos, dois de uma intensidade mais baixa e dois de uma intensidade mais elevada. A solução pode ser aquecida e resfriada, repetidamente, sem alterar as propriedades de RMN a estas temperaturas. Justifique esse comportamento a RMN.



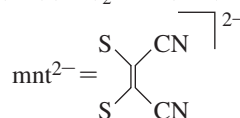
13.42 O espectro de RMN de ^1H $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}(\text{CO})_2$ mostra dois picos de área igual em temperatura ambiente, mas tem quatro ressonâncias de intensidade relativa 5:2:2:1 em baixas temperaturas. Explique. (Ver C. H. Campbell, M. L. H. Green, *J. Chem. Soc., A*, **1970**, 1318.)

13.43 Dos compostos $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{PF}_3)$ e $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{PCl}_3)$, qual você esperaria que tivesse

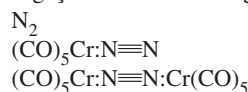
- as ligações C—O mais curtas?
- a maior energia de bandas de estiramento Cr—C no espectro infravermelho?

13.44 Selecione a melhor opção para cada uma das seguintes alternativas:

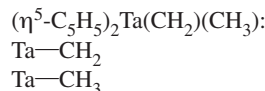
- Maior frequência de estiramento N—O:
 $[\text{Fe}(\text{NO})(\text{mnt})_2]^-$ $[\text{Fe}(\text{NO}(\text{mnt})_2)]^{2-}$



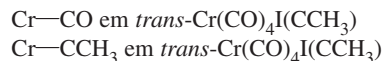
- Ligação N—N mais longa:



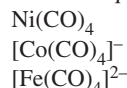
- Distância Ta—C mais curta em



- Distância Cr—C mais curta:

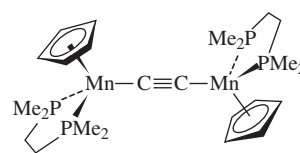


- Menor frequência de estiramento C—O:



13.45 O complexo dimanganês mostrado pode ser oxidado reversivelmente por 1 a 3 elétrons. As estruturas cristalinas ao raio X para o complexo neutro e os íons de cargas 1+ e 2+ forneceram as seguintes distâncias de ligação para os átomos da cadeia de MnCCMn: Justifique as tendências nas distâncias Mn—C e C—C. Certifique-se de levar em conta os orbitais relevantes. (Ver S. Kheradmandan, K. Venkatesan, O. Blacque, H. W. Schmalle, H. Berke, *Chem-Eur. J.*, **2004**, 10, 4872.)

Complexo	Mn—C(Å)	C—C(Å)
MCCM	1,872	1,271
$[\text{MCCM}]^+$	1,800	1,291
$[\text{MCCM}]^{2+}$	1,733	1,325



MCCM

13.46 Use o método de Classificação de Ligações Covalentes para classificar estes complexos com uma fórmula $[\text{ML}_i\text{X}_j\text{Z}_k]^{Q\pm}$. Com espécies carregadas, reduza a fórmula para sua classe neutra equivalente.

- $\text{W}(\text{CH}_3)_6$

- b. $[\text{W}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{H}_3]^+$
- c. $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$
- d. $\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{H}$
- e. $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{I}_2$
- f. $[\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]^+$

13.47 Use o método de Classificação de Ligações Covalentes para classificar estes complexos hipotéticos com uma fórmula $[\text{ML}_i\text{X}_j\text{Z}_k]^{Q\pm}$. Com espécies carregadas, reduza a fórmula para sua classe neutra equivalente. Com base no gráfico MLX para o ferro apresentado na Seção 13.7, especule sobre a probabilidade de que tenham sido preparados os seguintes complexos de ferro.

- a. $[\text{FeCl}_3(\text{PPh}_3)_3]^{3+}$
- b. $[\text{FeCl}_3(\text{PPh}_3)_2]^+$
- c. $[\text{FeCl}_2(\text{PPh}_3)_2]^+$
- d. $\text{FeCl}_2(\text{PPh}_3)_2$

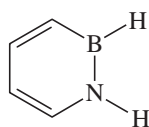
13.48 Uma solução de $\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PEt}_3)_2\text{Br}_2$ azul foi tratada com um excesso de dez vezes de 2-butino dar um produto **X** verde-escuro. **X** tinha bandas na RMN de ^1H em δ 0,90 (área relativa = 3), 1,63 (2) e 3,16 (1). O pico em 3,16 foi um singleto em temperatura ambiente, mas dividido em dois picos em temperaturas inferiores a -20°C . RMN de ^{31}P mostrou apenas uma ressonância única. IV mostrou uma banda única forte em 1950 cm^{-1} . As determinações do peso molecular sugerem que **X** tenha um peso molecular de 580 ± 15 . Sugira uma estrutura para **X** e explique o máximo de dados possível. (Ver P. B. Winston, S. J. Nietner Burgmayer, J. L. Templeton, *Organometallics*, **1983**, 2, 168.)

13.49 A fotólise a -78°C de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ resulta na liberação de um gás incolor e a formação de um produto contendo ferro tendo uma banda carbonila única em 1785 cm^{-1} e contendo 14,7% de oxigênio em massa. Sugira uma estrutura para o produto

13.50 A carbonila de níquel reage com o ciclopentadieno para produzir um composto diamagnético vermelho de fórmula $\text{NiC}_{10}\text{H}_{12}$. O espectro RMN de ^1H deste composto mostra quatro tipos diferentes de hidrogênio. A integração dá áreas relativas de 5:4:2:1, com o pico mais intenso na região aromática. Sugira uma estrutura de $\text{NiC}_{10}\text{H}_{12}$ que seja compatível com este espectro a RMN

13.51 O ângulo de carbono–molibdênio–carbono da carbonila em $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}[\mu\text{-S}_2\text{C}_2(\text{CF}_3)_2]_2\text{MoCp}$ ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) é $76,05^\circ$. Calcule a relação das intensidades $I_{\text{simétrico}}/I_{\text{assimétrico}}$ esperadas para as bandas de estiramento C—O deste composto. (Ver K. Roesselet, K. E. Doan, S. D. Johnson, P. Nicholls, G. L. Miessler, R. Kroeker, S. H. Wheeler, *Organometallics*, **1987**, 6, 480.)

13.52 O complexo $(\pi\text{-C}_4\text{BNH}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3$ foi recentemente relatado, o primeiro exemplo do ligante 1,2-diidro-1,2-azaborina. Tem fortes absorções em 1898 e 1975 cm^{-1} , em comparação com 1892 e 1972 cm^{-1} de Cr para $(\pi\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3$. O complexo C_4BNH_6 O tem distâncias carbono-carbono de 1,393 Å, 1,421 e 1,374 Å, em ordem, no anel.

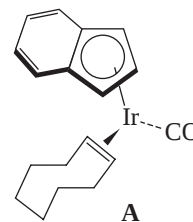


1,2-diidro-1,2-azaborina

- a. O ligante C_4BNH_6 é um aceptor (levemente) mais forte ou mais fraco do que C_6H_6 ? Explique.

- b. Justifique as diferenças nas distâncias de CC no anel. (Ver A. J. V. Marwitz, M. H. Matus, L. N. Zakharov, D. A. Dixon, S.-Y. Liu, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2009**, 48, 973.)

13.53 A reação do complexo Ir **A** com C_{60} produziu um resíduo sólido preto **B** com as seguintes características espectrais: espectro de massa: $M^+ = 1056$; ^1H NMR: δ 7,65 ppm (multipletto, 2H), 7,48 (multipletto, 2H), 6,89 (tripletto, 1H) e 5,97 (dupletto, 2H); IV: $\nu(\text{CO}) = 1998\text{ cm}^{-1}$.



- a. Proponha a estrutura de **B**.
- b. O estiramento da carbonila de **A** foi relatado em 1.954 cm^{-1} . Como a densidade eletrônica Ir muda de **A** para **B**?
- c. Quando **B** foi tratado com PPh_3 , um novo complexo **C** formou-se rapidamente, junto com alguns C_{60} . Qual é uma estrutura provável de **C**? (Ver R. S. Koefod, M. F. Hudgens, J. R. Shapley, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 8957.)

13.54 A reação de $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3$ com NaCp^{N} (mostrado) em THF, seguido pela reação com o complexo tetramérico $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{Cl}]_4$, produz um produto amarelo com as seguintes características: IV (em THF): fortes absorções em 1906, 1808, 1773 cm^{-1} ; RMN de ^1H : δ 7,50–7,27 (multipletto, 15 H), 4,64 (tripletto aparente, 2H), 4,52 (tripletto aparente, 2H), 2,44–2,39 (multipletto, 4H), 2,19 (singleto, 6H); Análise elementar: 60,29% C, 4,82% H, 2,40% N em massa.



Proponha uma estrutura para este produto. (Ver P. J. Fischer, A. P. Heerboth, Z. R. Herm, B. E. Kucera, *Organometallics*, **2007**, 26, 6669.)

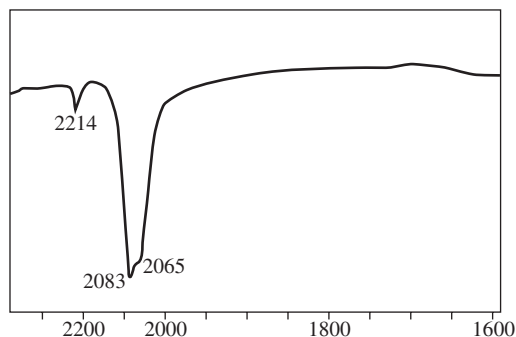
13.55 Embora seja uma molécula simples, diisocianometano, $\text{H}_2\text{C}(\text{NC})_2$, não foi isolada e caracterizada por cristalografia de raios X, até muito recentemente. Este composto foi usado em síntese organometálica como segue: $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3$ foi dissolvido em tetraidrofurano e fotolizado, liberando alguns CO e formando o composto Q. A -40°C , uma solução de $\text{H}_2\text{C}(\text{NC})_2$ em diclorometano foi adicionada a uma solução de Q. Cromatografia de coluna da solução resultante levou ao isolamento do composto **R** que tinha as seguintes características: RMN de ^1H (em CD_2Cl_2): δ 4,71 (área relativa 5) 5,01, (2); RMN de ^{13}C : δ 50,1; 83,4; 162,0; 210,5; 228,1; IV: 2147, 2086, 2010, 1903 cm^{-1} . Sugira estruturas para **Q** e **R**. (Ver J. Buschmann, R. Bartolmäs, D. Lentz, P. Luger, I. Neubert, M. Röttger, *Angew. Chem., Intl. Ed.*, **1997**, 36, 2372.)

13.56 Em solução, os dímeros tricarbonyl ciclopentadienil $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]_2$ e $[\text{CpW}(\text{CO})_3]_2$ reagem para formar o complexo heterobimetálico $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}^-\text{W}(\text{CO})_3\text{Cp}$. No entanto, a reação não chega à conclusão; resulta em uma mistura em que $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]_2$ e $[\text{CpW}(\text{CO})_3]_2$ estão em equilíbrio com o composto metálico misto. A abundância dos três complexos organometálicos é governada estatisticamente pelo número de fragmentos $\text{CpMo}(\text{CO})_3$ e $\text{CpW}(\text{CO})_3$ presentes. Se 0,00100 mmol de $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]_2$ e 0,00200 mmol de $[\text{CpW}(\text{CO})_3]_2$

são dissolvidos em tolueno até atingir o equilíbrio, calcular as quantidades dos três complexos organometálicos na solução de equilíbrio. (Ver T. Madach, H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch.*, **1979**, 34b, 573.)

13.57 A adição de $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ a uma pasta de $[\text{K}(\text{15-coroa-5})_2][\text{Ti}(\text{CO})_6]$ em tetraidrofurano a -60°C produziu uma solução vermelha sensível ao ar, da qual um ânion **Z** foi isolado. **Z** tinha fortes picos infravermelhos em 1945 e 1811 cm^{-1} . (Nota: $[\text{Ti}(\text{CO})_4(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]^-$ tem bandas em 1921 e 1779 cm^{-1} .) Outros picos são observados em 2495, 2132 e 2058 cm^{-1} ; situados na região espectral onde os estiramentos BiH comumente ocorrem. O espectro RMN de ^1H a -95°C mostrou amplos singletos de intensidade relativa 3:1. Estes picos tornaram-se mais complexos em temperatura mais elevada. Proponha uma fórmula e a estrutura de **Z**. (Ver P. J. Fischer, V. G. Young, Jr., J. E. Ellis, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2000**, 39, 189.)

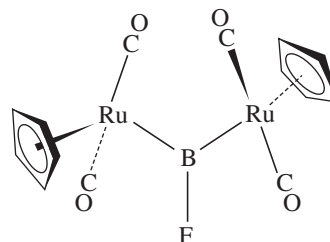
13.58 Quando uma solução contendo $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Os}_2\text{Br}_4$ e LiAlH_4 é agitada em baixa temperatura em éter dietílico, seguida pela adição de uma pequena quantidade de etanol, é formado um produto branco que pode ser isolado por sublimação. A análise do produto branco, um complexo de 18 elétrons, forneceu as seguintes informações: análise elementar: 36,6% C, 6,07% H; RMN de ^1H : δ 2,02 (s, área relativa -3), -11,00 (s, área relativa -1) RMN de ^{13}C : δ 2,02 (s), 94,2 (s) IV: a região onde os estiramentos de Os—H ocorrem mais provavelmente é mostrada.



Proponha a estrutura do produto e a explique o máximo de dados possível. (Ver C. L. Gross, G. S. Girolami, *Organometallics*, **2007**, 26, 160.)

13.59 Embora milhares de exemplos de complexos de carbonila sejam conhecidos, a química do ligante fluoroborileno (BF) está ainda em seus primórdios.

- Prepare um diagrama do nível de energia dos orbitais moleculares para BF, mostrando como os orbitais atômicos de B e F interagem.
- Com base na sua resposta à parte **a**, você espera que BF seja um ligante aceptor- π mais forte ou mais fraco do que CO? Explique.
- O primeiro exemplo de um complexo de metal de transição contendo BF em ponte foi relatado recentemente. Sua estrutura é mostrada abaixo. (D. Vidovic, S. Aldridge, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2009**, 48, 3669). O complexo Ru dimérico conhecido há muito tempo $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{CO})_2]_2$ tem bandas de vibração C—O em 1939 e 1971 cm^{-1} . Você prevê que a molécula mostrada abaixo provavelmente tenha bandas C—O em energia maior ou menor do que $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{CO})_2]_2$? Explique seu raciocínio.



13.60 Quando hexaiodobenzeno reage com diferrocenilzinc, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{FeC}_5\text{H}_4]_2\text{Zn}$, o produto mais interessante é obtido, infelizmente, com apenas 4% de rendimento. Este composto contém apenas elementos que estão no ferroceno. Além disso, sua fórmula tem uma relação de átomo C/Fe exatamente 10% superior àquela do ferroceno e por um relação átomo H/Fe 10% inferior à do ferroceno. Preveja (e faça um esboço) deste produto. Por que ele é interessante? (Y. Yu, A. D. Bond, P. W. Leonard, U. J. Lorenz, T. V. Timofeeva, K. P. C. Vollhardt, G. D. Whitener, A. A. Yakovenko, *Chem. Commun.*, **2006**, 2572.)

13.61 Quando o butadieno foi adicionado a uma suspensão de $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ em *n*-hexano, ocorreu uma reação que, ao isolamento do produto, produziu o líquido laranja **Q**. O composto **Q** tinha as seguintes características: IV: bandas em 2071, 2005 e 1975 cm^{-1} . Os cálculos sugeriram que outra banda estava oculta sob uma dessas bandas.

RMN de ^1H : δ 3,52 (área relativa 1), δ 2,90 (1), δ 2,76 (1)

RMN de ^{13}C : δ 212 (área relativa 4), δ 70 (1), δ 36 (1)

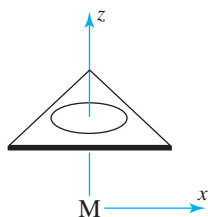
Por fim, a reação de **Q** com PPh_3 produziu $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)$ (Ph = fenil). Identifique e faça um esboço de **Q** (G. J. Reiss, M. Finze, *J. Organomet. Chem.*, **2011**, 696, 512.)

Use o software de modelagem molecular para os problemas a seguir:

- Gere e mostre os orbitais p e π^* do grupo ciclopentadienila, C_5H_5 . Compare os resultados com os esquemas da Figura 13.22. Identifique os nós que cortam o plano dos átomos.
 - Gere e mostre os orbitais moleculares do ferroceno. Identifique os orbitais moleculares que resultam de interações de orbitais π de ligantes C_5H_5 com ferro. Localize os orbitais que mostram interações d_{xz} e d_{yz} do metal com os ligantes e compare com os esquemas anteriores da Figura 13.27.
 - Compare as energias relativas dos orbitais moleculares com os orbitais moleculares mostrados na Figura 13.28. Como as energias relativas dos orbitais no quadro da Figura 13.28 podem ser comparadas com os resultados dos seus cálculos?
 - O orbital d_{z^2} frequentemente é descrito como essencialmente não ligante no ferroceno. Seus resultados apoiam esta designação?
- 13.63** Gere e mostre os orbitais moleculares do ânion do sal de Zeise, mostrado na Figura 13.4. Identifique os orbitais moleculares que mostram como os orbitais π e π^* do etileno interagem com os orbitais da platina.
- 13.64** Gere e mostre os orbitais moleculares de $\text{Cr}(\text{CO})_6$. Identifique os orbitais t_{2g} e e_g^* (Figura 13.8). Verifique se existem três orbitais t_{2g} equivalentes e degenerados e se existem dois orbitais e_g^* degenerados. Por que os orbitais e_g^* têm formas diferentes?

13.65 Suponha que um metal de transição esteja ligado a um ligante *ciclo*-C₃H₃, como mostrado abaixo.

- Faça o esboço de cada um dos orbitais π moleculares de η^3 -C₃H₃.
- Para cada um destes orbitais, determine quais orbitais *s*, *p* e *d* do metal têm simetria apropriada para a interação.



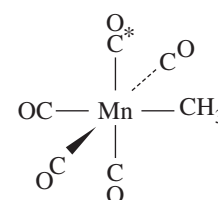
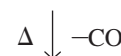
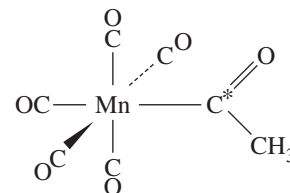
- Usando o software de modelagem molecular, gere os orbitais moleculares do *ciclo*-C₃H₃, e compare os orbitais π com seus esboços em **a**.
- Gere e mostre os orbitais moleculares do complexo sandwich teórico $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_3)_2\text{Ni}]^{2-}$. Observe os orbitais, mos-

trando a sobreposição entre os lóbulos dos anéis e o Ni central e compare-os com os orbitais que você indicou para as interações metal-anel em **b**.

13.66 $(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_4)_2\text{Ni}$ aparentemente não foi sintetizado. No entanto, os cálculos prevêem uma estabilidade razoável e geometria eclipsada para esta molécula, com anéis paralelos. (Ver Q. Li, J. Guan, *J. Phys. Chem. A*, **2003**, 107, 8584.)

- Faça o esboço dos grupos de orbitais, usando os orbitais π dos anéis ciclobutadieno.
- Para cada um dos grupos de orbitais, identifique os orbitais Ni de simetria adequada para a interação.
- Usando os orbitais *p* dos ligantes como base, construa uma representação (reduzível). Reduza esta representação a seus componentes irreduzíveis e combine estes com os orbitais apropriados do Ni central.
- Gere e mostre os orbitais moleculares de $(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_4)_2\text{Ni}$. Observe os orbitais, mostrando a sobreposição entre os lóbulos dos anéis e o Ni central e compare-os com seus resultados de **c**.

Reações organometálicas e catálise



Compostos organometálicos passam por uma grande variedade de reações que algumas vezes podem ser combinadas em ciclos catalíticos úteis. Neste capítulo, discutiremos as reações organometálicas de especial importância para os processos sintéticos e catalíticos.

14.1 Reações envolvendo ganho ou perda de ligantes

Muitas reações de compostos organometálicos envolvem uma alteração no número de coordenação do metal por um ganho ou uma perda de ligantes. Se o estado de oxidação do metal for mantido, essas reações são consideradas reações de adição ou dissociação. Se o estado de oxidação do metal for alterado, são denominadas adições oxidativas ou eliminações redutivas. Para classificar essas reações, frequentemente é necessário determinar os estados de oxidação dos metais; pode ser usado o método do par doador (Capítulo 13).

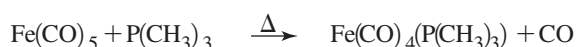
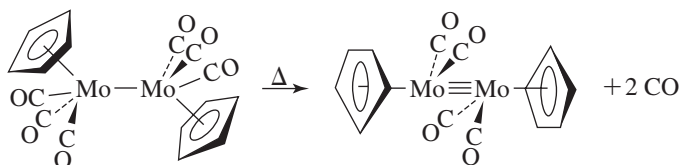
Tipo de reação	Alteração no número de coordenação	Mudança no estado de oxidação formal do metal
Adição	Aumento	Nenhuma
Dissociação	Diminuição	Nenhuma
Adição oxidativa	Aumento	Aumento
Eliminação redutiva	Diminuição	Diminuição

Vamos primeiro considerar as reações de dissociação do ligante. Essas reações fornecem um meio para substituir ligantes tais como monóxido de carbono e fosfinas.

14.1.1 Dissociação e substituição do ligante

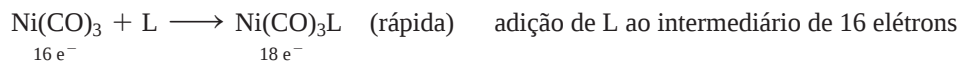
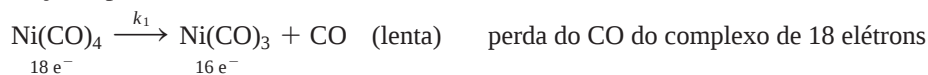
Dissociação do CO

O Capítulo 13 apresentou reações de dissociação da carbonila, nas quais o CO pode ser perdido térmica ou fotoquimicamente. Tal reação pode resultar em rearranjo da molécula restante ou substituição de CO por outro ligante:



O segundo tipo de reação mostrada acima, que envolve a substituição de ligante, é uma forma importante de introduzir novos ligantes aos complexos. A maior parte das reações térmicas

envolvendo substituição de CO por outro ligante, L, tem velocidades que são independentes da concentração de L. Elas são de primeira ordem em relação ao complexo metálico. Esse comportamento é compatível com um **mecanismo dissociativo** envolvendo perda lenta de CO, seguido por reação rápida com L:



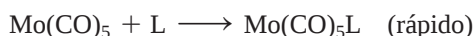
O primeiro passo é limitante da velocidade e tem a lei de velocidade $\text{Velocidade} = k_1[\text{Ni(CO)}_4]$. Algumas reações de substituição de ligante mostram uma cinética mais complicada. Estudo da reação



demonstrou-se que, para algumas fosfinas, a lei de velocidade é:

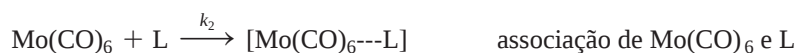
$$\text{Velocidade} = k_1[\text{Mo(CO)}_6] + k_2[\text{Mo(CO)}_6][\text{L}]$$

Os dois termos na lei de velocidade implicam vias paralelas para a formação de $\text{Mo(CO)}_5\text{L}$. O primeiro termo é compatível com um mecanismo dissociativo:



$$\text{Velocidade}_1 = k_1[\text{Mo(CO)}_6]$$

Há fortes evidências de que o solvente esteja envolvido no mecanismo de primeira ordem para a substituição de CO. Contudo, como o solvente está em grande excesso, isso não aparece na lei da velocidade citada. Este caminho exibe cinética de pseudoprimeira ordem.¹ O segundo termo é compatível com um processo **associativo**, envolvendo uma reação bimolecular de Mo(CO)_6 e L para formar um estado de transição que perde CO:



A formação do estado de transição é o passo limitante da velocidade nesse mecanismo. A lei de velocidade para esta via é

$$\text{Velocidade}_2 = k_2[\text{Mo(CO)}_6][\text{L}]$$

A velocidade global de formação de $\text{Mo(CO)}_5\text{L}$ é a soma das velocidades dos mecanismos unimolecular e bimolecular, $\text{Velocidade}_1 + \text{Velocidade}_2$.

Embora a maioria das reações de substituição de CO ocorram por mecanismos dissociativos, a probabilidade de um caminho associativo aumenta para reações envolvendo (1) adição de ligantes altamente nucleofílicos e (2) os reagentes que contenham metais de raios atômicos maiores que podem expandir mais facilmente sua esfera de coordenação. Embora a associação e dissociação de ligantes envolvam alterações no número de coordenação, não envolvem mudanças no estado de oxidação do metal.¹

Dissociação de fosfina

Ligantes diferentes de monóxido de carbono podem se dissociar, com a facilidade de dissociação sendo uma função da força da ligação metal-ligante. A força da ligação metal-ligante depende de uma interação de efeitos eletrônicos (por exemplo, a harmonização das energias do metal e orbitais ligantes) e efeitos estéricos (por exemplo, o grau até o qual a aglomeração de ligantes em torno do metal pode reduzir a força de sobreposição de orbital ligante-metal). Estes efeitos estéricos foram pesquisados para muitos ligantes, mas especialmente para ligantes doadores neu-

¹ Supondo que nenhuma reação de oxirredução ocorra entre o metal e o ligante.

tros como as fosfinas. Tolman definiu o **ângulo de cone** como o ângulo do ápice, θ , de um cone que engloba os raios de van der Waals dos átomos mais externos de um ligante (**Figura 14.1(a)**).² Uma estratégia emergente para a classificação do volume estérico do ligante é a determinação do **volume percentual oculto** (% V_{oc}) de dados cristalográficos.³ O % V_{oc} é definido como a porcentagem da potencial esfera de coordenação ao redor do metal ocupado pelo ligante (Figura 14.1(b)). Foi relatada uma excelente correlação entre a % V_{oc} e os ângulos de cone das fosfinas terciárias, e a abordagem do volume percentual oculto quantifica o volume estérico ligante para ligantes onde a abordagem de Tolman apresenta eficácia limitada.⁴ Ângulos de cone e valores de % V_{oc} de fosfinas selecionadas estão na **Tabela 14.1**.^{II}

A presença de ligantes volumosos resulta em aglomeração em torno do metal. Isso pode levar à dissociação mais rápida do ligante como uma consequência do leve alongamento das ligações metal-ligante para aliviar o bloqueio estérico no centro de metal. A importância relativa do volume do ligante e os efeitos eletrônicos em influenciar as velocidades de dissociação da fosfina podem ser difíceis de prever e deve ser considerada caso a caso. Por exemplo, a atividade catalisadora da metátese de olefinas do rutênio na **Figura 14.2** depende da velocidade de dissociação da fosfina, que é o passo de iniciação do ciclo catalítico (Seção 14.3.6).⁵ As constantes de velocidade (k_1) foram determinadas por uma variedade de ligantes PR_3 (**Tabela 14.2**).

TABELA 14.1 Ângulos de cone do ligante e % V_{oc} para fosfinas terciárias

Ligante	Ângulo de cone	% V_{oc}	Ligante	Ângulo de cone	% V_{oc}
PH_3	87°		$P(CH_3)(C_6H_5)_2$	136°	
PF_3	104°		$P(CF_3)_3$	137°	
$P(OCH_3)_3$	107° (128°) ^a	26,4 ^b	$P(C_6H_5)_3$	145°	29,6
$P(OC_2H_5)_3$	109°		$P(ciclo-C_6H_{11})_3$	170°	31,8
$P(CH_3)_3$	118°	22,2	$P(t-C_4H_9)_3$	182°	36,7
PCl_3	124°		$P(C_6F_5)_3$	184°	37,3
$P(OC_6H_5)_3$	128° (155°) ^a	30,7	$P(o-C_6H_4CH_3)_3$	194°	41,4
$P(C_2H_5)_3$	132°	27,8	$P\left(\begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{Me} \\ \\ \text{Me} \end{array}\right)_3$	212°	47,6

^a Ângulos de cone sugeridos por análise % V_{oc} . Os ângulos de cone de Tolman para esses fosfitos podem ser subestimados.

^b Todos esses valores % V_{oc} foram determinados a partir de dados estruturais de moléculas não coordenadas, exceto este valor, que foi definido com dados cristalográficos de $(P(OCH_3)_3)_3AuCl$.

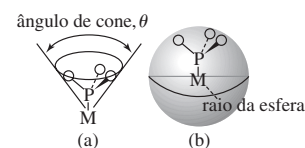


FIGURA 14.1 (a) Ângulo de cone e (b) Volume Oculto Percentual. Em ambos os casos, a distância M—P é definida como 228 pm.

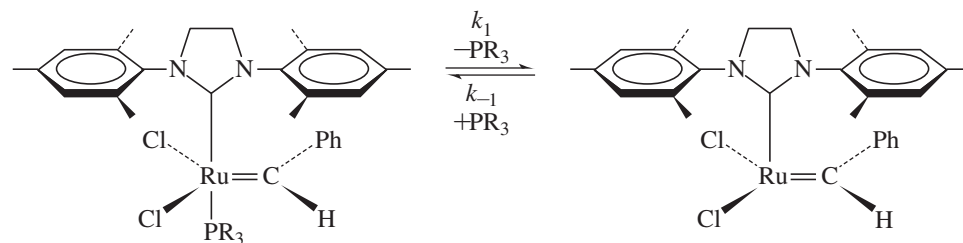


FIGURA 14.2 Equilíbrio de dissociação da fosfina que influencia a velocidade das reações de metátese das olefinas.

^{II} Abordagens mais recentes para medir o volume das fosfinas e de outros ligantes incluíram a análise de dados no Banco de Dados Estrutural de Cambridge (K. A. Bunten, L. Chen, A. L. Fernandez, A. J. Poë, *Coord. Chem. Rev.*, **2002**, 41, 233–234.) e cálculos de potenciais eletrostáticos moleculares (C. H. Suresh, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 4982).

TABELA 14.2 Velocidades de dissociação da fosfina e efeitos estéricos/eletrônicos

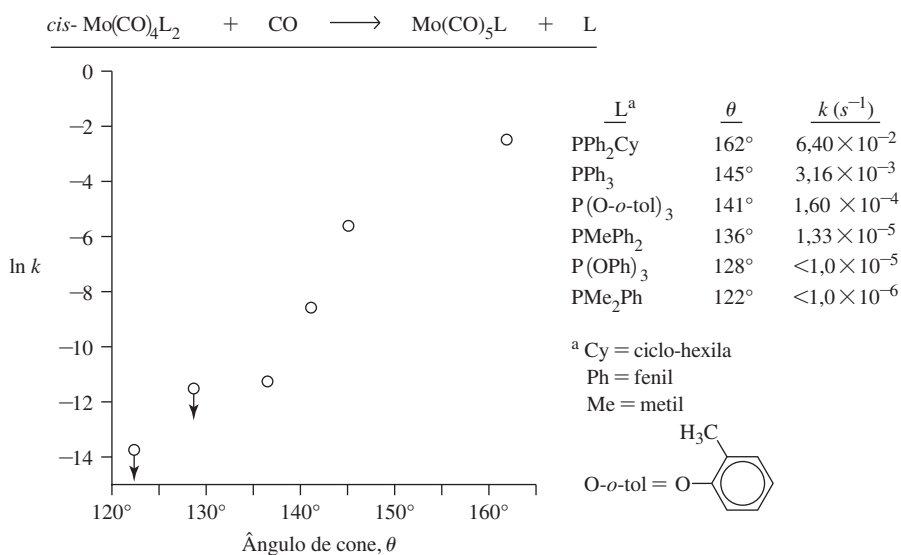
Fosfina	Constante de velocidade (k_1)(s ⁻¹) a 353 K	Ângulo de cone (°)
PCy ₃	0,13	170
P(<i>n</i> -Bu) ₃	$8,1 \times 10^{-4}$	130
P(C ₆ H ₅) ₂ (OMe)	1,7	132
P(<i>p</i> -CF ₃ C ₆ H ₄) ₃	48	145
P(<i>p</i> -ClC ₆ H ₄) ₃	17,9	145
P(<i>p</i> -FC ₆ H ₄) ₃	8,5	145
P(C ₆ H ₅) ₃	7,5	145
P(<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₅) ₃	4,1	145
P(<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₅) ₃	1,8	145

As capacidades doadoras de PCy₃ e P(*n*-Bu)₃ foram consideradas suficientemente semelhantes de modo que o aumento de 160 vezes na velocidade de dissociação para o complexo PCy₃ foi atribuída a um maior volume estérico (maior ângulo de cone) do PCy₃. Um efeito eletrônico é sugerido pela comparação da velocidade de dissociação de fosfina de PCy₃ em relação a P(C₆H₅)₂(OMe). A última fosfina dissocia-se mais rapidamente, apesar de seu ângulo de cone significativamente menor. Os substituintes de P(C₆H₅)₂(OMe) que retiram elétrons tornam esta fosfina um doador mais fraco (resultando em uma ligação Ru—P mais fraca) em relação a PCy₃. Este efeito eletrônico na dissociação é melhor ilustrado na Figura 14.2 pela comparação das velocidades de dissociação da fosfina para uma série de trifenilfosfinas *para*-substituídas, com ângulos de cone idênticos (145°). Para estas fosfinas, as velocidades de dissociação aumentam à medida que a capacidade de retirada de elétrons dos *para*-substituintes aumenta, tornando a fosfina um doador mais fraco, resultando em ligações Ru—P mais fracas.

Um exemplo clássico de volume estérico do ligante, influenciando a reação de substituição do ligante é



A velocidade desta reação, que é de primeira ordem para *cis*-Mo(CO)₄L₂, aumenta com o aumento do volume do ligante, conforme mostrado na Figura 14.3. Quanto maior o ângulo de cone, mais rapidamente a fosfina ou fosfito é perdido.⁶ O efeito global é substancial. Por exemplo, a velocidade para o ligante mais volumoso mostrado é mais de 64000 vezes maior do que para o ligante menos volumoso.

**FIGURA 14.3** Constante de velocidade da reação *versus* ângulo de cone para a dissociação da fosfina.

14.1.2 Adição oxidativa e ativação da ligação C—H

Essas reações envolvem um aumento tanto no estado de oxidação quanto no número de coordenação do metal. As reações de *adição oxidativa* (AO) são etapas essenciais em muitos processos catalíticos. A reação inversa, designada *eliminação redutiva* (ER), também é muito importante. Essas reações são descritas esquematicamente a seguir:



Tipo de reação	Alteração no número de coordenação	Mudança no estado de oxidação formal do metal	Mudança na contagem de elétrons
Adição oxidativa	Mais 2	Mais 2	Mais 2
Eliminação redutiva	Menos 2	Menos 2	Menos 2

As reações de adição oxidativa de complexos d^8 quadrado-planares são generalizadas. Usaremos um destes complexos, *trans*-Ir(CO)Cl(PEt₃)₂, para ilustrar essas reações (Figura 14.4).

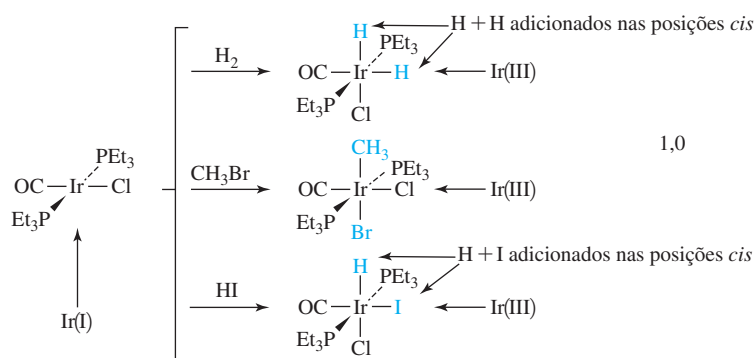
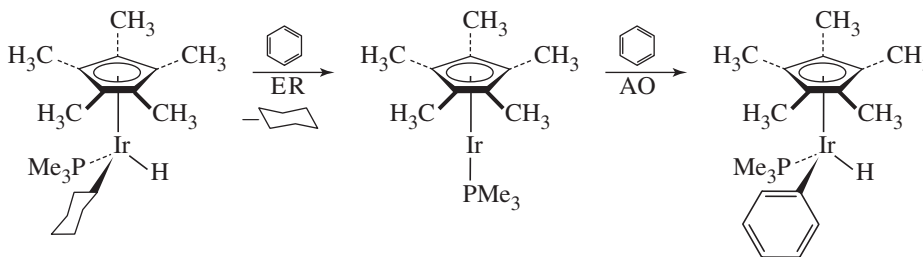


FIGURA 14.4 Exemplos de reações de adição oxidativa.

Na Figura 14.4, o estado de oxidação do irídio aumenta de (I) para (III) e o número de coordenação aumenta de 4 para 6. Os novos ligantes são adicionados de um modo *cis* ou *trans*, sendo sua orientação uma função da via mecanística. A expansão do número de coordenação do metal coloca os ligantes recém-adicionados em estreita proximidade com os ligantes originais. Isso pode permitir a ocorrência de reações entre eles. Tais reações são encontradas frequentemente nos mecanismos de ciclos catalíticos.

As reações de adição oxidativa e eliminação redutiva desempenham um papel chave nas reações de ativação de C—H, onde uma ligação C—H forte é clivada por um complexo de metal de transição.^{III} Essas reações são importantes, porque permitem que os hidrocarbonetos não funcionalizados sejam transformados em moléculas complexas. Bergman relatou a seguinte sequência clássica de eliminação redutiva/adição oxidativa para C—H.⁷



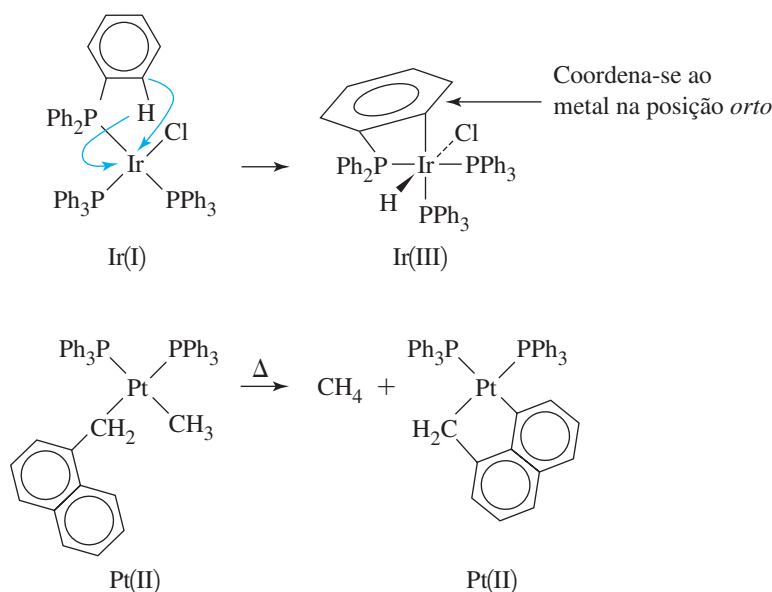
^{III} A funcionalização de C—H é o tema em uma edição especial of *Acc. Chem. Res.*, **2012**, 45, 777–958.

O primeiro passo envolve a eliminação redutiva de cicloexano de um complexo de Ir(III) hexacoordenado (ML_3X_3) por meio do método CLC na Seção 13.7) para gerar um intermediário Ir(I) tetracoordenado (ML_3X). Como na maioria das eliminações redutivas, este primeiro passo envolve uma diminuição de dois números no estado de oxidação e no número de coordenação do metal. O segundo passo resulta em oxidação de Ir(I) para Ir(III) conforme o benzeno faz uma adição oxidativa ao centro de irídio, resultando em ativação de uma ligação C (sp^2)—H. Como a maioria das adições oxidativas, este segundo passo envolve um aumento de dois números no estado de oxidação e no número de coordenação do metal.

Ciclometalações

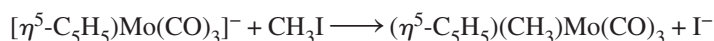
Estas são as reações que incorporam metais em anéis orgânicos. *Ortometalações*, adições oxidativas nas quais uma posição *orto* de um anel aromático torna-se ligada ao metal, são bastante comuns. O primeiro exemplo da Figura 14.5 mostra a adição oxidativa na qual o carbono *orto* para o fósforo de um ligante trifenilfosfina e o hidrogênio originalmente na posição *orto* são adicionados ao irídio, resultando em um anel de quatro elementos, envolvendo o centro de irídio. A ortometalação não é a via favorecida na segunda reação, mesmo com o reagente platina também tendo ligantes trifenilfosfina. Um anel de cinco elementos é formado em vez disso, pela adição oxidativa de uma ligação C—H do substituinte naftaleno, simultaneamente à eliminação redutiva do metano. Nessas reações, os reagentes são produtos cinéticos que são convertidos em produtos termodinâmicos de ciclometalados. Estas reações também são classificadas como ativações das ligações C—H. O metal facilita a clivagem das ligações C—H.

FIGURA 14.5 Reações de ciclometalação. A primeira reação é uma ortometalação em que o irídio coordena-se com o carbono *orto* para o átomo de fósforo.



Deslocamento nucleofílico

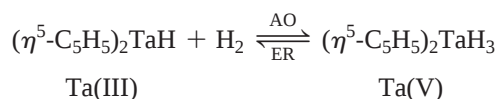
Outra classe de reação que pode ser classificada como adição oxidativa, embora estritamente não satisfaça os requisitos do esquema apresentado no início desta seção, é o deslocamento nucleofílico. Complexos organometálicos carregados negativamente muitas vezes se comportam como nucleófilos em reações de deslocamento. Por exemplo, $[(\eta^5-C_5H_5)Mo(CO)_3]^-$ pode deslocar o iodeto do iodeto de metila:



Essa reação resulta em oxidação formal do metal [de Mo(0) para Mo(II)] e o número de coordenação aumenta uma unidade (pelo método CLC um complexo $[ML_5X]^-$ [a classe equivalente neutra é ML_6] muda para um complexo ML_5X_2) conforme o iodeto é expelido.

14.1.3 Eliminação redutiva e acoplamento cruzado catalisado por Pd

A eliminação redutiva é o inverso da adição oxidativa. Para ilustrar essa distinção, considere o seguinte equilíbrio:



A reação direta envolve a oxidação formal do metal, acompanhada por um aumento no número de coordenação. É uma AO. A reação inversa é um exemplo de ER, que envolve uma diminuição no número de oxidação e do número de coordenação.

A eliminação redutiva pode resultar na formação de uma vasta gama de ligações, incluindo H—H, C—H, C—C e C—X (X = amida, haleto, alcóxido, tiolato e fosfeto). As eliminações redutivas do paládio são de grande interesse, porque constituem um passo importante no acoplamento cruzado catalisado por paládio. A **Figura 14.6** mostra um ciclo catalítico genérico. O Passo 1 é a adição oxidativa de RX (R = alquila, arila) de um reagente Pd(0), resultando em um complexo de Pd(II) quadrado planar. Se este produto for *cis* (como mostrado), uma isomerização *cis-trans* rápida (Passo 2) provavelmente evitará que haja um R *trans* doador forte para outro bom doador σ (L).^{IV} O Passo 3 é a transmetalração, uma reação de substituição do ligante, que introduz R' (R'=alquila, arila) no centro de Pd(II).^V A eliminação redutiva de uma ligação C—C (passo 5) requer a orientação *cis* de R e R', então uma isomerização *cis-trans* é necessária (passo 4), se o produto da transmetalração for *trans* (como mostrado).

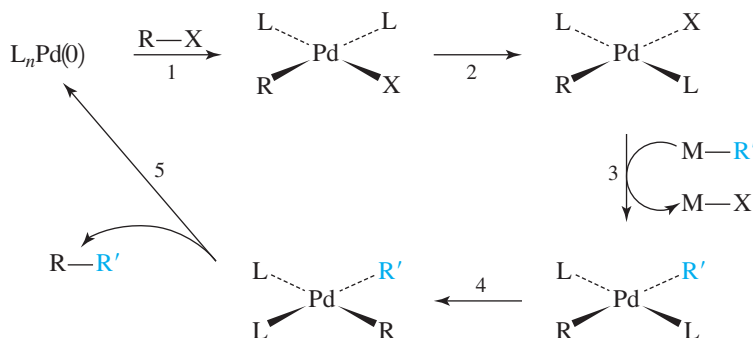


FIGURA 14.6 Um ciclo de acoplamento cruzado catalisado por Pd genérico.

A reação de eliminação redutiva (passo 5) geralmente prossegue mais rapidamente à medida que o maior volume estérico imposto por L aumenta. Quanto maior for o volume estérico dos ligantes, maior o alívio no bloqueio pela diminuição do número de coordenação, e mais rápida a velocidade. Uma série de reações de eliminação redutiva formando ligações C—S com ligantes bidentados (**Figura 14.7**) com diferentes **ângulos de mordida** ilustra esta tendência.⁸ Os ângulos de mordida são parâmetros estéricos (semelhantes ao ângulo de cone) específicos para ligantes bidentados.^{VI} À medida que aumenta o ângulo de mordida, o ligante bidentado impõe um bloqueio estérico maior quando coordenado. A velocidade de eliminação redutiva de dialquilasulfeto aumenta com o ângulo de mordida (**Tabela 14.3**).

TABELA 14.3 Taxas de eliminação redutiva com $(\text{L}_2)\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{SC}(\text{CH}_3)_3)^a$

Fosfina (L_2)	Constante de velocidade (k_{obs}) a 95 °C (h^{-1})	Ângulo de mordida ^b (°)
DPPE	0,069	85,8
DPPP	0,35	90,6
DPPF	1,4	99,1

a Estas reações foram realizadas na presença de excesso de trifenilfosfina para prender o Pd(0) formado.

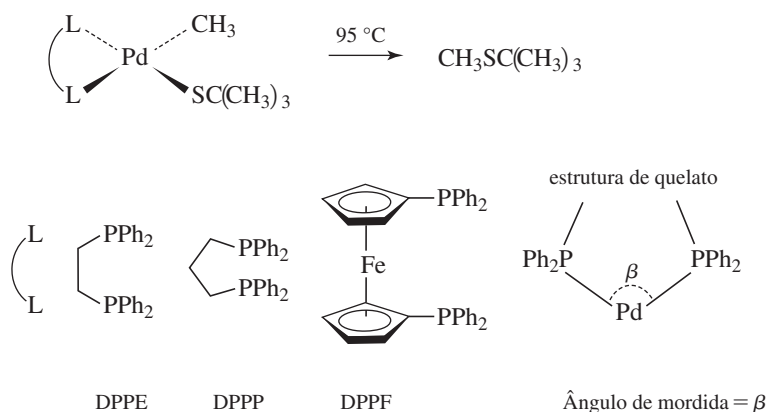
b Dados dos ângulos de mordida de Hayashi T, Konishi M, Kobori Y, Kumada Higuchi MT, Hirotsu K. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 158.

^{IV} Esta é uma consequência do efeito *trans* (Seção 12.7).

^V Este esquema é extremamente geral. A identidade de M distingue as reações de acoplamento cruzado catalisadas por Pd, com diferentes mecanismos e substituintes R'. Os mecanismos de acoplamento cruzado associados a Stille, Suzuki, Sonogashira e Negishi relacionam-se a reações de transmetalração que empregam M = Sn, B, Cu e Zn, respectivamente.

^{VI} Para a definição de ângulo de mordida, consulte Casey CP, Whiteker GT. *Isr. J. Chem.* 1990, 30, 299.

FIGURA 14.7 Eliminação redutiva das ligações C—S por meio de complexos Pd(II) com fosfinas bidentadas com ângulos de mordida variáveis.



As propriedades eletrônicas dos ligantes também têm um grande impacto sobre as velocidades de eliminação redutiva de complexos de Pd(II) para a formação de ligações carbono-carbono e carbono heteroátomo.⁹

As reações de acoplamento cruzado catalisado por paládio para formar ligações carbono-carbono tornaram-se ferramentas extremamente importantes na síntese orgânica, durante as últimas décadas. Em reconhecimento ao seu trabalho como pioneiros neste campo, Heck, Negishi e Suzuki receberam o prêmio Nobel de química em 2010.^{VII} A **Tabela 14.4** fornece exemplos representativos dos tipos de reações de acoplamento cruzado catalisado por Pd associados a esses laureados com o Nobel e dois outros químicos importantes neste campo, K. Sonogashira e J. K. Stille. Vem sendo revisto o desenvolvimento histórico das reações de acoplamento cruzado catalisadas por Pd, com numerosos exemplos do trabalho destes e de outros colaboradores para este campo.¹⁰

TABELA 14.4 Tipos de reações de acoplamento cruzado catalisadas por paládio

Nome	Relatada pela primeira vez	M	Exemplo de precursor catalisador
Heck	1968	Hg	Li_2PdCl_4
Sonogashira	1975	Cu	$\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$
Negishi	1977	Zn	$\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$
Stille	1978	Sn	$\text{PhCH}_2\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$
Suzuki ^a	1979	B	$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$

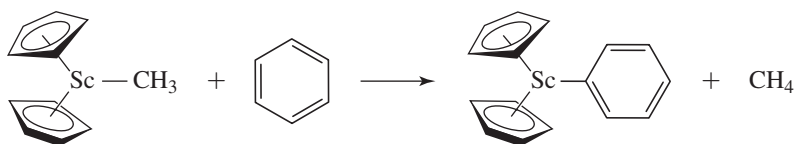
^a Também conhecido como acoplamento cruzado de Suzuki-Miyaura.

14.1.4 Metátese da ligação σ

Todos os exemplos de ativação de ligações C—H dados nas Seções 14.1.2 e 14.1.3 mostram as características clássicas da adição oxidativa e envolvem centros de metal com oito elétrons de valência (Ir(I), Pd(II), Fe(0)). Esses metais têm estados de oxidação relativamente baixos e estão predispostos a oxidarem as ligações C—H.^{VIII} Isso significa que os complexos com metais em seus estados de oxidação formalmente mais altos sejam inerentemente incapazes de realizar a ativação da ligação C—H? É fascinante que alguns complexos de metais de transição d^0 sejam capazes de ativar ligações C—H sem qualquer alteração no estado de oxidação. Por exemplo, considere a seguinte reação clássica:

^{VII} Os discursos de recebimento dos prêmios Nobel e os slides em PowerPoint podem ser encontrados no site <nobel-prize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2010/> (em inglês). Além disso, os discursos de Negishi e Suzuki foram publicados em E. -I. Negishi, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2011**, 50, 6738 e A. Suzuki, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2011**, 50, 6722.

^{VIII} A abrangência do presente capítulo não permite uma discussão detalhada dos mecanismos propostos para as reações de adição oxidativa. Recomenda-se que o leitor consulte as referências no final dos Capítulos 13 e 14 para obter mais detalhes mecanicistas.



Nessa reação, uma ligação C—H no metano é formada e uma ligação C—H do benzeno é clivada, mas o estado de oxidação do centro de escândio permanece +3.¹¹ Essa classe de reações, que não é limitada aos metais de transição iniciais, chama-se **metátese da ligação σ** .^{IX} Neste mecanismo, postula-se que o metal seja o primeiro a coordenar a ligação, para ser ativado de modo η_2 , seguido pela formação de um estado de transição tetracentrado que leva a uma troca de ligantes no metal (Figura 14.8).¹²

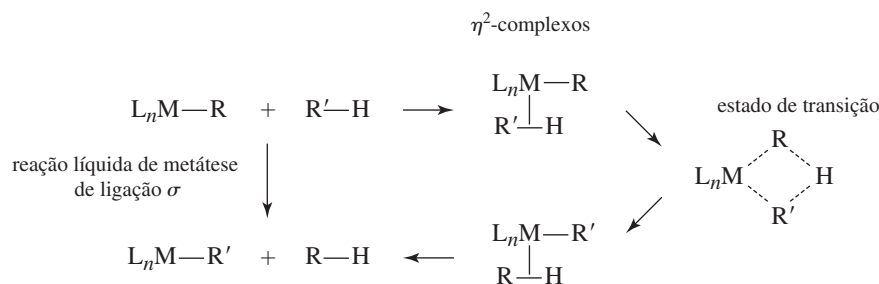


FIGURA 14.8 Mecanismo geral de metátese de ligação σ .

14.1.5 Aplicação de ligantes tipo pinça

Um foco atual significativo na química organometálica é o desenvolvimento de **ligantes tipo pinça** que forneçam geometrias metálicas restritas e produzam complexos com orbitais de fronteira de energia e simetria adequadas para que haja uma reatividade catalítica e estequiométrica útil.¹³ Os ligantes tipo pinça (ver exemplos na Figura 14.9) geralmente se ligam a metais através de três sítios de coordenação. O sítio doador aniônico ou neutro na estrutura de sustentação faz a fixação, e os doadores de fosfina “pinçam” o centro de metal, gerando um quelato robusto. Os complexos tipo pinça permitiram que fossem desenvolvidas novas reações de ativação C—H e sua capacidade para apoiar as reações de ativação de ligação continua a ser explorada.^X Um complexo tipo pinça ajudou que o primeiro complexo σ -metano fosse caracterizado em solução, fornecendo a evidência adicional para a validação do tipo de interação que supunha-se que ocorresse na metátese da ligação σ antes da formação do estado de transição tetracentrado (Figura 14.8). A protonação de (PONOP)Rh(CH₃) em baixa temperatura produziu o complexo metano [(PONOP)Rh(σ -CH₄)]⁺ mostrado na margem da página.¹⁴

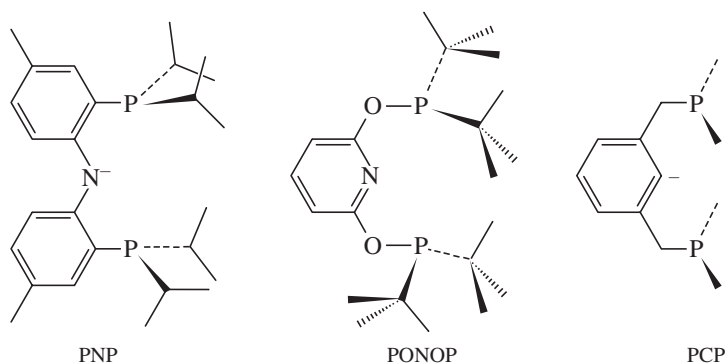
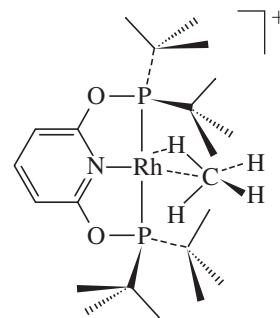


FIGURA 14.9 Ligantes de pinça.

^{IX} Um desafio em muitos casos de ativação de ligação é distinguir entre um mecanismo sequencial de adição oxidativa / eliminação redutiva ou metátese da ligação σ .

^X Para dois exemplos representativos veja M. T. Whited, Y. Zhu, S. D. Timpa, C.-H. Chen, B. M. Foxman, O. V. Ozerov, R. H. Grubbs, *Organometallics*, **2009**, 28, 4560; B. C. Bailey, H. Fan, J. C. Huffman, M.-H. Baik, D. J. Mindiola, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 8781.

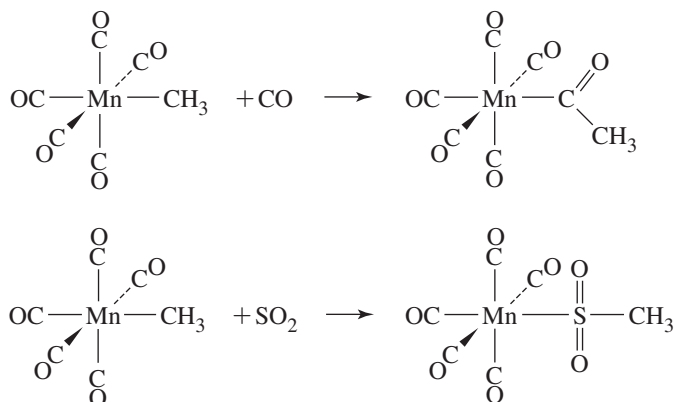
14.2 Reações envolvendo modificação de ligantes

São conhecidos muitos casos em que um ligante ou fragmento molecular parece inserir uma ligação metal-ligante. Embora se acredite que algumas dessas reações ocorram por inserção direta, passo a passo, muitas reações de “inserção” não envolvem um passo de inserção direta. As mais estudadas destas reações são as inserções de carbonila.

14.2.1 Inserção

As reações na **Figura 14.10** podem ser designadas como inserções 1,1; indicando que ambas as ligações para a molécula inserida são feitas no mesmo átomo nessa molécula. Por exemplo, na segunda reação, Mn e CH₃ são ligados ao enxofre do SO₂ inserido.

FIGURA 14.10 Exemplos de reações de inserção 1,1.



Nas inserções 1,2, as ligações à molécula inserida são feitas em átomos adjacentes. Por exemplo, na reação de HCo(CO)₄ com tetrafluoroetileno (**Figura 14.11**), o produto tem o grupo Co(CO)₄ ligado a um carbono e o H ligado ao carbono vizinho.

14.2.2 Inserção de carbonila (migração de alquila)

A inserção de carbonila, a reação de CO com um complexo alquila para resultar uma acila [—C(=O)R] tem sido bem estudada. A reação de CH₃Mn(CO)₅ com CO é um excelente exemplo:

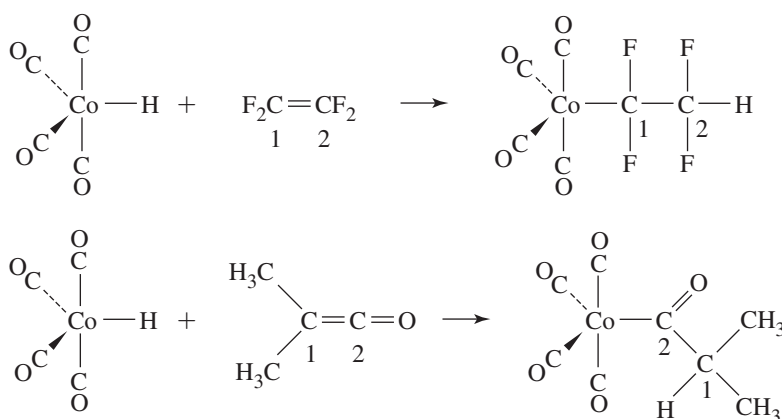
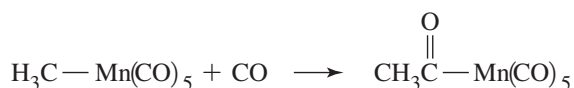


FIGURA 14.11 Exemplos de reações de inserção 1,2.

A inserção de CO em uma ligação metal-carbono em complexos alquila é de especial interesse para potenciais aplicações em síntese orgânica e catálise (Seção 14.3), e seu mecanismo merece consideração cuidadosa.

A partir da equação final, podemos esperar que o CO seja inserido diretamente na ligação $\text{Mn}-\text{CH}_3$. No entanto, outros mecanismos são possíveis, que dariam a estequiometria da reação global e envolvem outros passos além da inserção de um CO ingressante. Três mecanismos plausíveis foram sugeridos:

Mecanismo 1: Inserção de CO

A inserção direta de CO em uma ligação metal-carbono.

Mecanismo 2: Migração de CO

A migração de um ligante CO para dar inserção intramolecular a CO. Isso produziria um intermediário pentacoordenado, com um sítio vacante disponível para a ligação de um CO ingressante.

Mecanismo 3: Migração da alquila

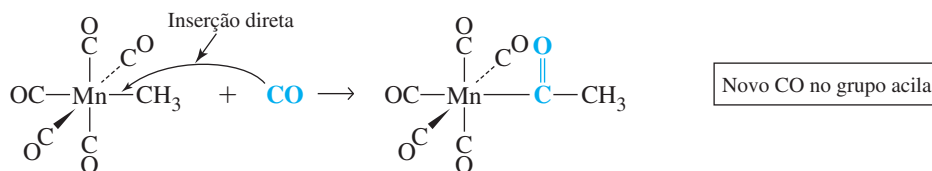
Neste caso, o grupo alquila migraria, em vez de CO, e se juntaria a um CO *cis* à alquila. Isso também produziria um intermediário pentacoordenado com um sítio vacante disponível para um CO ingressante.

Esses mecanismos são descritos esquematicamente na **Figura 14.12**. Em ambos os mecanismos 2 e 3, é considerado que a migração intramolecular ocorra para um dos vizinhos mais próximos do grupo que está migrando, localizados em posições *cis*.

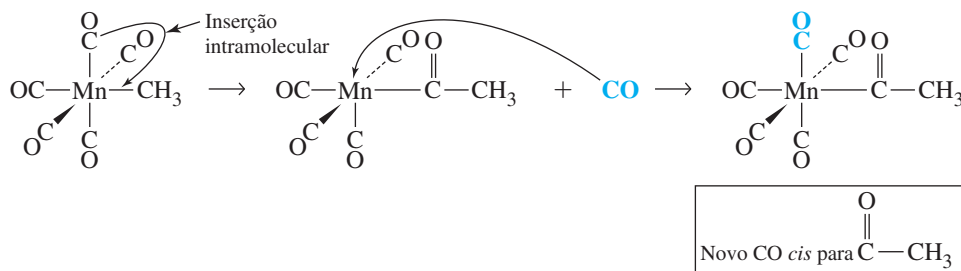
As evidências experimentais usadas para avaliar esses mecanismos incluem as seguintes:¹⁵

1. Reação de $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$ com ^{13}CO dá um produto com o CO marcado apenas nos ligantes carbonila. Nenhum é encontrado na posição acila.

Mecanismo 1 de reações de inserção de CO



Mecanismo 2



Mecanismo 3

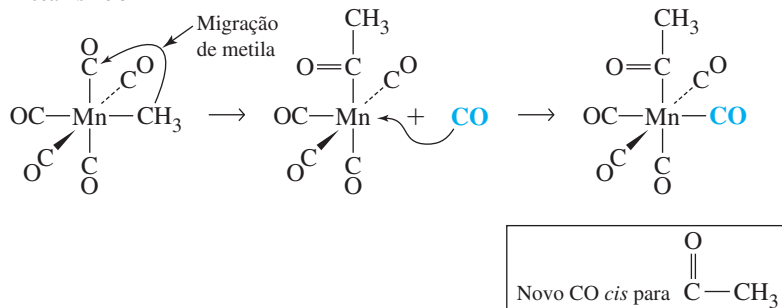
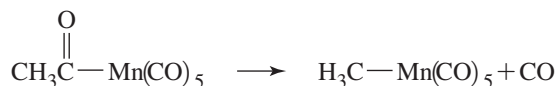


FIGURA 14.12 Possíveis mecanismos para reações de inserção de CO. Grupos acila são

mostrados como $\text{C}(\text{O})-\text{CH}_3$ para maior clareza; a geometria real em torno de carbonos acila é trigonal.

2. A reação inversa



ocorre prontamente ao aquecimento de $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{Mn}(\text{CO})_5$. Quando esta reação é realizada com ^{13}C na posição acila, o produto $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$ tem o CO marcado inteiramente *cis* a CH_3 . O CO não marcado é perdido nesta reação.

3. A reação inversa, quando realizada com ^{13}C em um ligante carbonila *cis* ao grupo acila, dá um produto que tem uma proporção de 2:1 do produto *cis* para o *trans* (*cis* e *trans* referem-se à posição do CO marcado em relação ao CH_3 no produto). Alguns CO marcados também dissociam-se do Mn nesta reação.

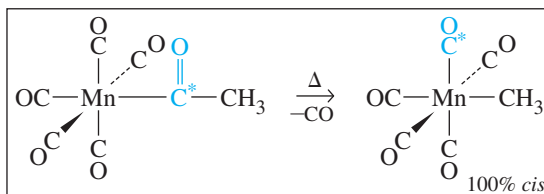
Os mecanismos podem agora ser avaliados. O mecanismo 1 é definitivamente descartado pela primeira experiência. A inserção direta de ^{13}CO deve resultar em ^{13}C no ligante acila, mas ele não foi encontrado. Os mecanismos 2 e 3 são compatíveis com os resultados desta experiência.

O princípio da reversibilidade microscópica requer que qualquer reação reversível tenha percursos idênticos para as reações direta e inversa, simplesmente indo em direções opostas. Se a reação direta for a migração da carbonila (mecanismo 2), a reação inversa deve prosseguir pela perda de um ligante CO, seguida por migração de CO do ligante acila para o sítio vacante. Como essa migração é improvável de ocorrer para uma posição *trans*, todo o produto deve ser *cis*. Se o mecanismo for a migração de alquila (mecanismo 3), a reação inversa deve prosseguir pela perda de um ligante CO, seguida pela migração do grupo metila do ligante acila para o sítio vacante. Mais uma vez, todo o produto deve ser *cis*. Ambos os mecanismos 2 e 3 transfeririam CO marcado no grupo acila para uma posição *cis* e, por conseguinte, são compatíveis com os dados experimentais para o segundo experimento (**Figura 14.13**).

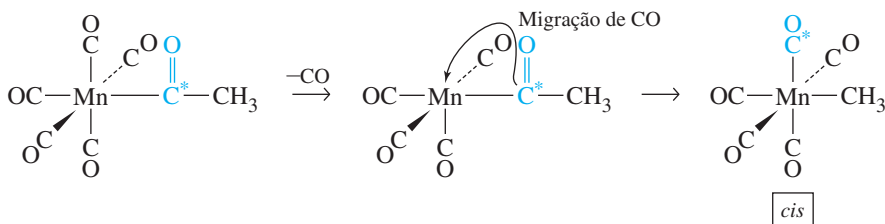
EXERCÍCIO 14.1

Mostre que não é esperado que o aquecimento de $\text{CH}_3-^{13}\text{C}(=\text{O})\text{Mn}(\text{CO})_5$ dê o produto *cis* pelo mecanismo 1.

Mecanismo 2 versus mecanismo 3



Mecanismo 2



Mecanismo 3

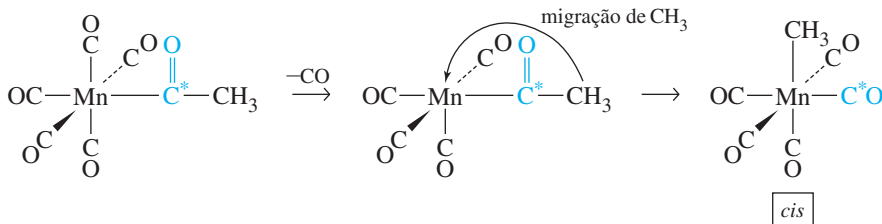


FIGURA 14.13 Mecanismos de reações reversas para migração de CO e inserção de alquila (1). C* indica a localização de ^{13}C .

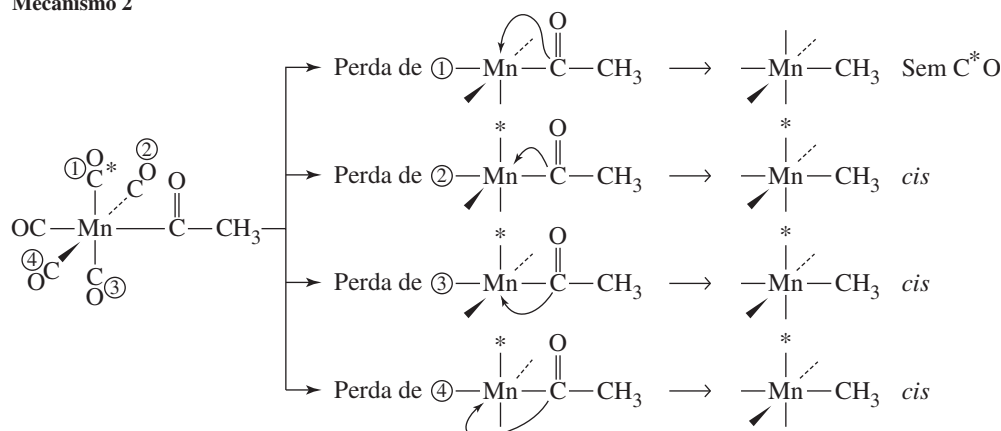
O terceiro experimento diferencia conclusivamente entre os mecanismos 2 e 3. A migração de CO de mecanismo 2, com ^{13}CO em posição *cis* ao ligante acila, requer migração de CO do ligante acila para o sítio vacante. Como resultado, 25% do produto não deve ter nenhum ^{13}CO marcado e 75% deveria ter o CO marcado em posição *cis* à alquila (Figura 14.14). Por outro lado, a migração de alquila (mecanismo 3) deve produzir 25% sem CO marcado, 50% com marcado na posição *cis* à alquila e 25% com marcado na posição *trans* à alquil. Como esta é a proporção *cis* para *trans* encontrada no experimento, as evidências apoiam o mecanismo 3, a via reação aceita.

Podemos concluir que uma reação que inicialmente parece envolver a inserção de CO realmente não implica em inserção de CO! É comum que as reações difiram substancialmente de como se parecem no início. A reação de “inserção de carbonila” pode ser mais complicada do que o descrito aqui. É extremamente importante manter a mente aberta para pensar em mecanismos alternativos. Nenhum mecanismo pode ser provado. Sempre é possível sugerir alternativas compatíveis com os dados conhecidos. Por exemplo, na discussão anterior dos mecanismos 2 e 3, assumimos que o intermediário era uma pirâmide quadrada e que não ocorreu nenhuma modificação para outras geometrias (tais como trigonal-bipiramidal). Outros estudos com marcadores, envolvendo reações de $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$ marcado com fosfinas, apoiaram a existência de um intermediário quadrado piramidal.¹⁶

EXERCÍCIO 14.2

Preveja a distribuição dos produtos para a reação de *cis*- $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_4(^{13}\text{CO})$ com PR_3 ($\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$).

Mecanismo 2



Mecanismo 3

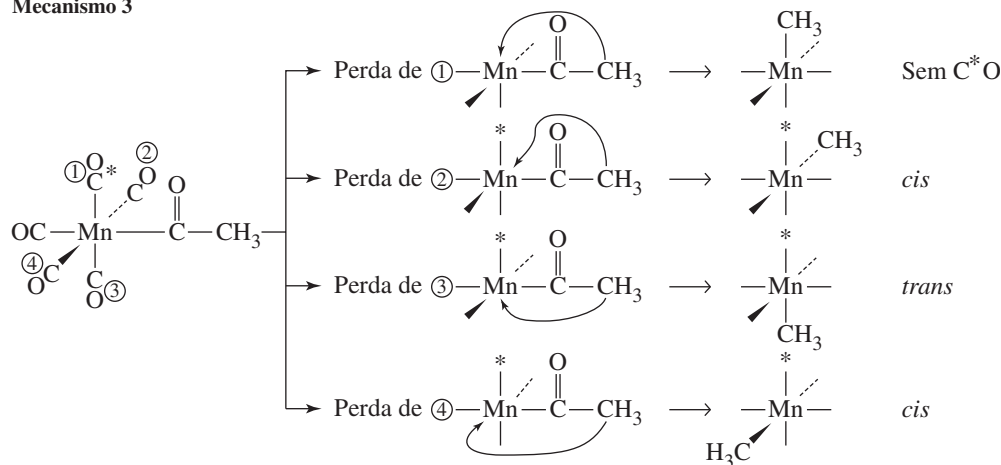
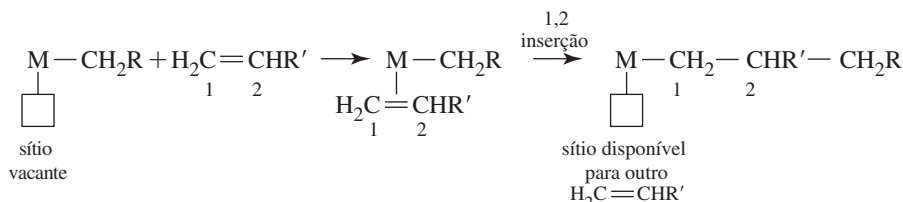


FIGURA 14.14 Mecanismos de reações reversas para migração de CO e inserção de alquila (2). C^* indica a localização de ^{13}C .

14.2.3 Exemplos de inserções 1,2

Dois exemplos de inserções 1,2 são mostrados na Figura 14.11. Uma aplicação importante de inserções 1,2 de alcenos em ligações metal-alkila é na formação de polímeros. Um desses processos é o mecanismo de Cossee-Arlman,¹⁷ proposto para a polimerização de Ziegler-Natta de alcenos (Seção 14.4.1). De acordo com esse mecanismo, uma cadeia de polímeros pode crescer, como consequência de repetidas inserções 1,2, em um sítio de coordenação vacante:



14.2.4 Eliminação de hidreto

Reações de eliminação de hidreto se caracterizam por transferência de átomos de hidrogênio de um ligante para um metal. O tipo mais comum de eliminação de hidreto é a **eliminação β** , com um próton em uma posição β^{XI} em um ligante alkila transferido ao metal por meio de um intermediário no qual o metal, os carbonos α e β , e o hidreto são coplanares. Um exemplo de eliminação β – o inverso da inserção 1,2 – encontra-se na Figura 14.15. As eliminações beta são importantes em muitos processos catalíticos.

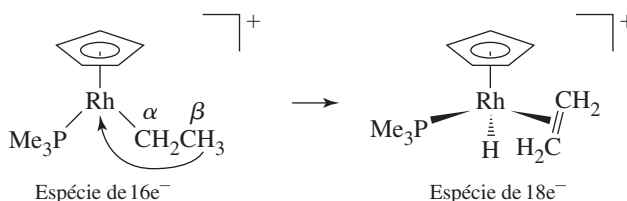


FIGURA 14.15 Exemplo de eliminação β .

EXERCÍCIO 14.3

Mostre que o inverso da reação mostrada na Figura 14.15 seria a inserção 1,2.

Como apenas os complexos que possuem hidrogênios β podem sofrer essas reações, os complexos de alkila sem hidrogênios β tendem a ser mais estáveis do que aqueles que têm tais hidrogênios (embora os primeiros possam sofrer outros tipos de reações). Além disso, os complexos coordenadamente saturados – complexos nos quais todos os sítios de coordenação estão preenchidos – contendo hidrogênios β são em geral mais estáveis do que complexos com sítios de coordenação vacantes. O mecanismo de eliminação β requer a transferência de um hidrogênio para um sítio de coordenação vacante. Por fim, outros tipos de reações de eliminação são também conhecidos, tais como a eliminação de hidrogênio das posições α e γ .¹⁸

14.2.5 Abstração

As reações de abstração são reações de eliminação, em que o número de coordenação do metal não se altera. Em geral, elas envolvem a remoção de um substituinte de um ligante pela ação de um reagente externo, como um ácido de Lewis. Dois tipos de abstrações, α e β , são ilustrados na Figura 14.16. Elas envolvem a remoção de substituintes de ligantes nas posições α e β (com relação ao metal), respectivamente. A abstração α é usada para sintetizar complexos carbino (Seção 13.6.3).

^{XI} A letra grega α é utilizada para designar o átomo de carbono ligado diretamente ao metal, β é usada para o próximo átomo de carbono e assim por diante.

14.3 Catalisadores organometálicos

As reações organometálicas são de grande interesse industrial. O interesse comercial na catálise foi estimulado pelo problema fundamental de como converter matérias-primas relativamente baratas (por exemplo, carvão, petróleo e água) em moléculas de maior valor comercial. Isto frequentemente envolve a conversão de moléculas simples em moléculas mais complexas (por exemplo, o etileno em acetaldeído, o metanol em ácido acético, ou monômeros orgânicos em polímeros), a conversão de uma molécula em outra do mesmo tipo (um alceno em outro) ou uma reação seletiva em um determinado sítio molecular (por exemplo, substituição de hidrogênio por deutério, hidrogenação seletiva de uma dupla ligação específica). Historicamente, muitos catalisadores eram de natureza heterogênea — ou seja, materiais sólidos tendo sítios cataliticamente ativos em suas superfícies, com apenas as superfícies em contato com os reagentes. A separação geralmente superficial dos produtos da reação de catalisadores heterogêneos é uma vantagem prática desta abordagem.

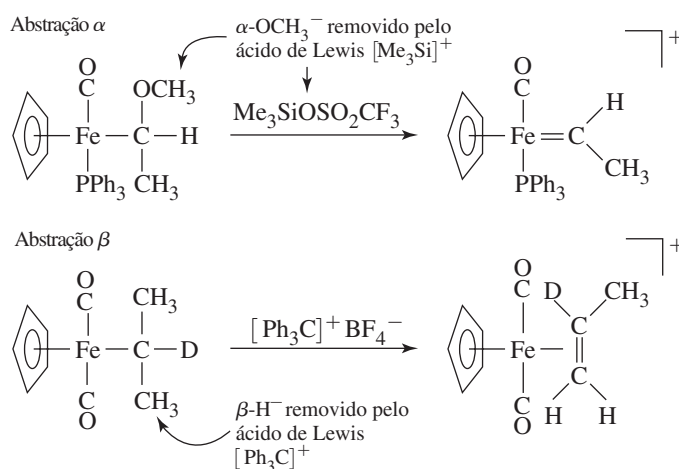


FIGURA 14.16 Reações de abstração.

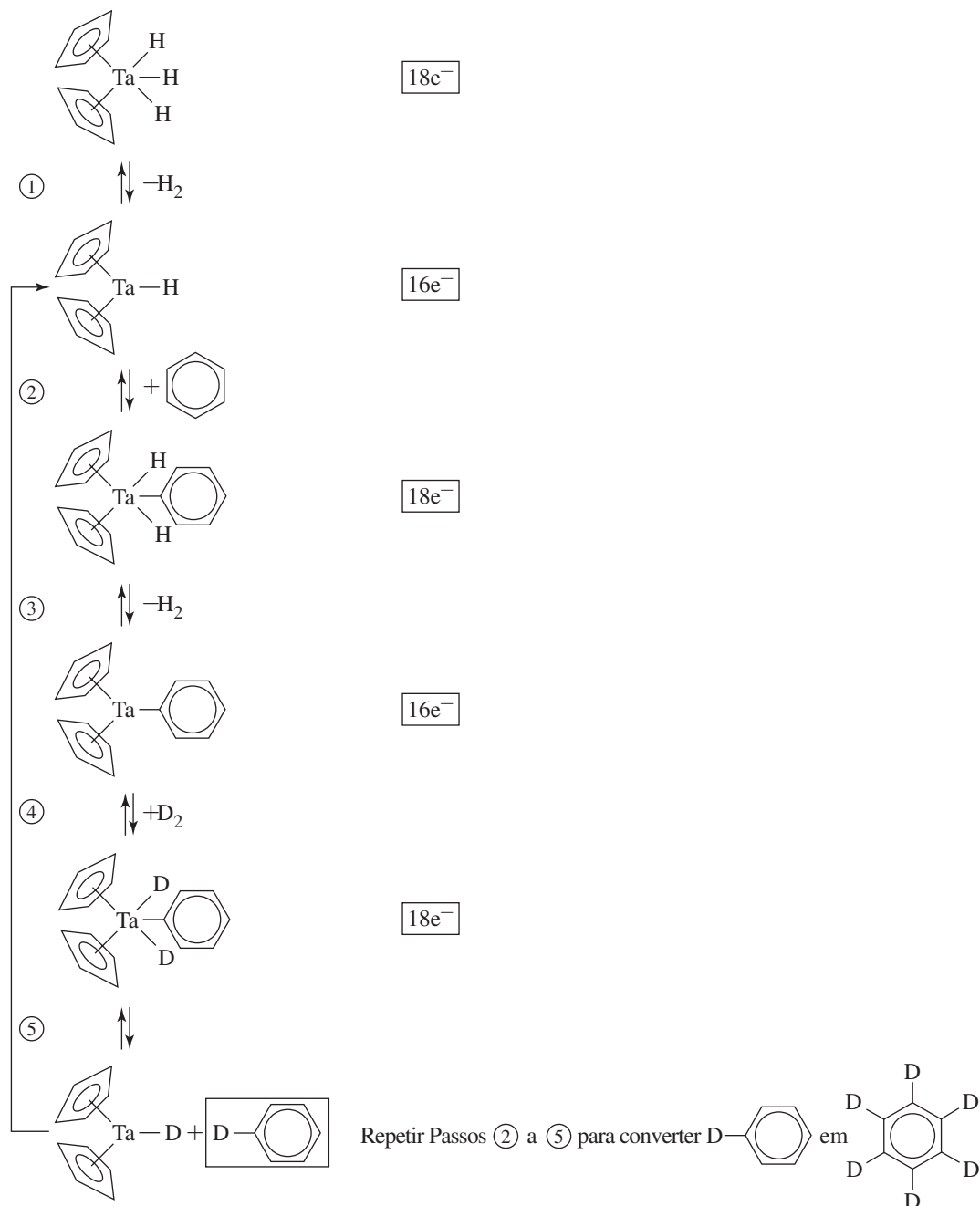
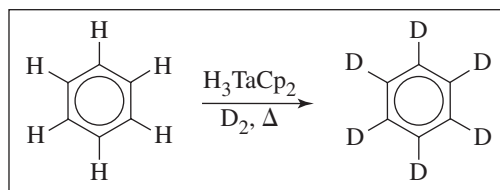
Os catalisadores homogêneos, solúveis no meio da reação, são espécies moleculares mais fáceis de estudar e modificar para aplicações específicas do que os catalisadores heterogêneos. Os complexos de metais de transição são atraentes como catalisadores homogêneos: apresentam uma variedade de estados de oxidação. Uma imensa variedade de ligantes pode tornar-se ligada a eles, incluindo ligantes que podem participar de interações π , σ e de interações mais complexas. Os metais podem mudar seus números de coordenação conforme ganham ou perdem ligantes. E eles podem ter geometrias e números de coordenação diferentes. O desenvolvimento adequado de moléculas catalisadoras pode fornecer alta seletividade aos processos catalisados. Não é de se estranhar que o desenvolvimento de catalisadores homogêneos altamente seletivos seja de grande interesse industrial.

Nos exemplos a seguir, o leitor achará útil identificar os catalisadores, as espécies regeneradas em cada ciclo de reação completa. Além disso, os passos individuais nestes ciclos fornecem exemplos dos vários tipos de reações organometálicas introduzidas anteriormente neste capítulo.

14.3.1 Deuteração catalítica

Se o gás deutério (D_2) for borbulhado através de uma solução de benzeno de $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TaH}_3$ a uma temperatura elevada, os átomos de hidrogênio do benzeno serão lentamente substituídos por deutério. Por fim, perdeuterobenzeno, C_6D_6 , um solvente para RMN, pode ser obtido.¹⁹ A substituição do hidrogênio por deutério ocorre em uma série de passos alternados de ER e AO (Figura 14.17).

O passo inicial é a eliminação redutiva de H_2 do $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TaH}_3$ de 18 elétrons para produzir o $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TaH}$ de 16 elétrons. $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TaH}$ reage com o benzeno no segundo passo (adição oxidativa) para gerar uma espécie de 18 elétrons contendo um grupo fenila σ -ligado ao metal. Esta espécie pode se submeter a uma segunda perda de H_2 para gerar uma outra espécie de 16 elétrons, $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}-\text{C}_6\text{H}_5$. Posteriormente, $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}-\text{C}_6\text{H}_5$ adiciona D_2 (outra adição oxidativa) para formar uma espécie de 18 elétrons (Passo 4), que, no último passo, elimina $\text{C}_6\text{H}_5\text{D}$. A repetição dessa sequência na presença de D_2 em excesso leva por fim a produzir C_6D_6 . Em cada ciclo subsequente, a espécie catalítica $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TaD}$ é regenerada.

FIGURA 14.17 Deuteração catalítica.

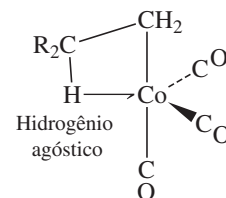
14.3.2 Hidroformilação

O processo de hidroformilação, ou processo oxo, foi introduzido em 1938 e é o mais antigo processo catalítico homogêneo em uso comercial. É usado para converter alcenos terminais em aldeídos e outros produtos orgânicos, especialmente aqueles que têm a sua cadeia de carbono aumentada em um átomo. Aproximadamente dez milhões de toneladas de produtos de hidro-

formilação são produzidos anualmente.²⁰ A conversão de um alceno de fórmula $R_2C=CH_2$ em um aldeído R_2CH-CH_2-CHO é resumida na **Figura 14.18**.²¹

Cada passo do ciclo de hidroformilação pode ser classificado de acordo com seu tipo característico de reação organometálica. Os intermediários contendo cobalto neste ciclo se alternam entre espécies de 18 e 16 elétrons. As espécies de 18 elétrons reagem para reduzir formalmente em 2 sua contagem de elétrons (por dissociação do ligante, inserção 1,2 de alceno coordenado, migração de alquila ou eliminação redutiva), enquanto as espécies de 16 elétrons podem aumentar sua contagem formal de elétrons (pela coordenação do alceno ou CO ou por adição oxidativa). A atividade catalítica é em grande parte uma consequência da capacidade do metal reagir por meio de uma variedade de intermediários de 18 e 16 elétrons.

É problemático que o primeiro passo (dissociação do CO de $HCo(CO)_4$) seja inibido pela alta pressão de CO, mas o quarto passo requiera CO. Um controle cuidadoso dessa pressão é



Processo de hidroformilação (Oxo)

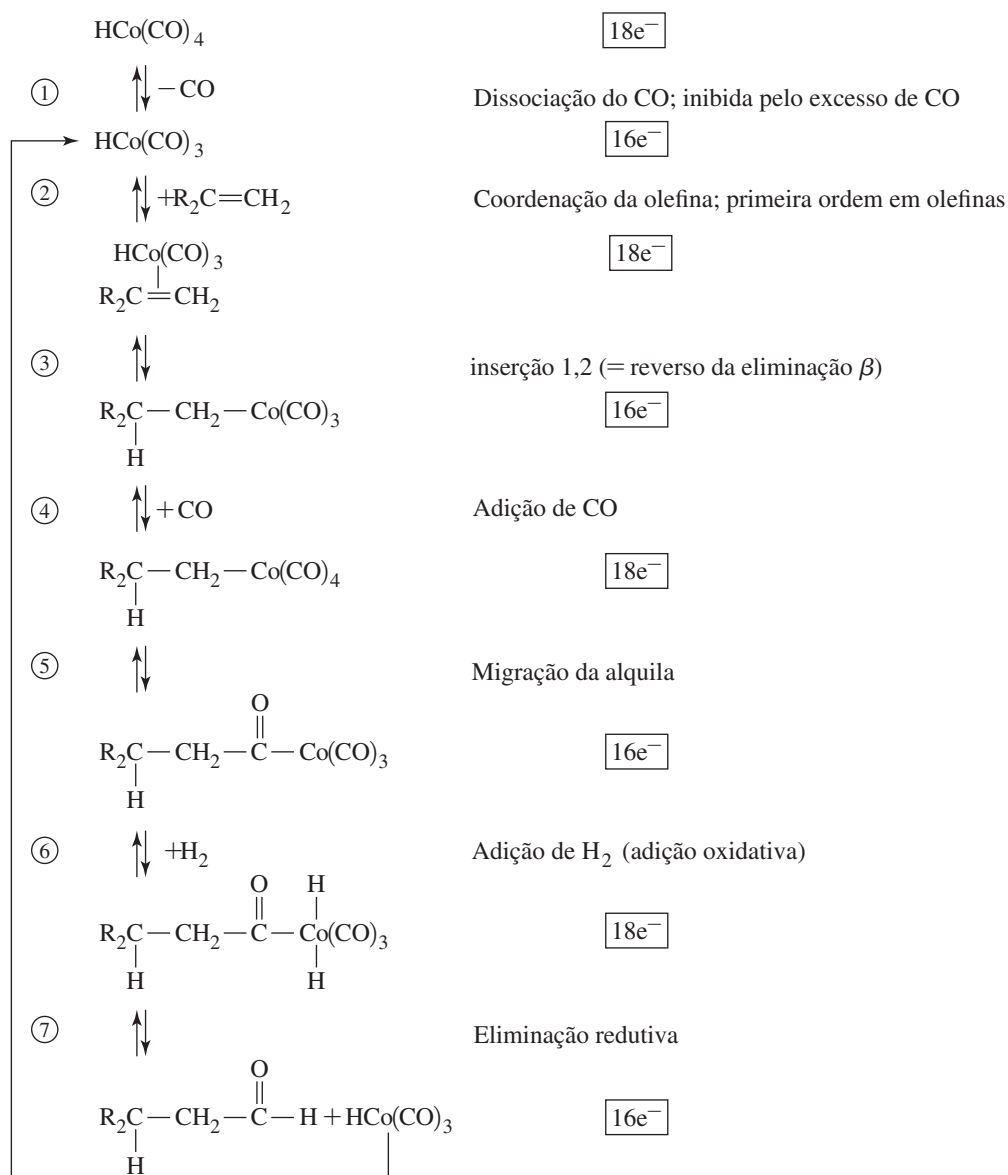
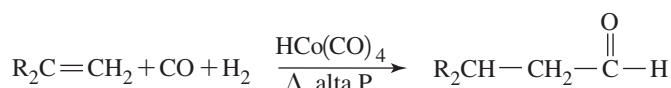
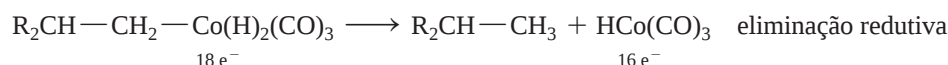
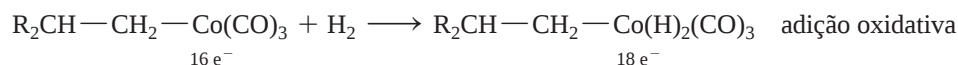


FIGURA 14.18 Processo de hidroformilação.

necessário para que se tenha velocidades e rendimentos ideais.^{XII} O segundo passo é de primeira ordem no alceno; é o passo determinante da velocidade. No Passo 3, o produto mostrado tem um grupo CH_2 , em vez de um grupo CR_2 , ligado ao metal. Tal preferência por CH_2 fixado ao metal é reforçada por grupos R volumosos. No entanto, a coordenação de CR_2 também pode ocorrer, gerando um produto ramificado. Como os produtos lineares são geralmente mais valiosos, um desafio no desenvolvimento da hidroformilação foi desenvolver processos com alta proporção de compostos lineares em relação aos ramificados.

Cálculos pormenorizados das geometrias e energias dos passos de hidroformilação foram relatados.²² A geometria calculada do produto do terceiro passo da reação é mais interessante do que aquela mostrada na Figura 14.18. Possui um **hidrogênio agóstico**, um hidrogênio que está ligado a um carbono e também é fortemente atraído para o metal, formando uma ponte entre os dois, como mostrado na margem da página. As interações agósticas, que envolvem um átomo de hidrogênio fracamente ligado a um metal e tendo uma ligação enfraquecida, alongada com um carbono, foram encontradas em uma variedade de complexos organometálicos e foram propostas em intermediários em reações de hidrogênio em centros metálicos.²³

O Passo 6 envolve a adição oxidativa de H_2 . No entanto, a alta pressão de H_2 pode levar à adição de H_2 ao intermediário de 16 elétrons do Passo 3, que em seguida, eliminaria um alceno:



O controle cuidadoso das condições experimentais é necessário para maximizar o rendimento do produtos desejados.^{24,25} O catalisador neste mecanismo é o $\text{HCo}(\text{CO})_3$ de 16 elétrons.

A principal aplicação industrial da hidroformilação é na produção de butanal a partir de propeno ($\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$). A hidrogenação subsequente produz butanol, um solvente importante. Outros aldeídos também são produzidos industrialmente por hidroformilação, por meio de catalisadores de cobalto, como da Figura 14.18, ou catalisadores à base de ródio.

EXERCÍCIO 14.4

Mostre como $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CHO}$ pode ser preparado a partir do $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$ pelo processo de hidroformilação.

Uma deficiência do processo de hidroformilação baseada na cobalto carbonila é que ele produz apenas cerca de 80% de aldeídos lineares, muito mais valiosos, com o restante tendo cadeias ramificadas. Modificar o catalisador, substituindo um dos ligantes CO do complexo inicial por PBu_3 ($\text{Bu} = n$ -butila) para produzir $\text{HCo}(\text{CO})_3(\text{PBu}_3)$ aumenta a seletividade do processo, para dar uma proporção de aproximadamente 9:1 de aldeídos de cadeia linear versus ramificada.²⁶ O efeito das fosfinas sobre a termodinâmica deste sistema de hidroformilação catalisada por cobalto já foi explorado.²⁷ Por fim, substituindo o cobalto por ródio produz catalisadores muito mais ativos (muito menos catalisadores precisam estar presentes) que pode funcionar com maior seletividade linear/ramificada em temperaturas e pressões significativamente mais baixas do que os catalisadores a base de cobalto.²⁸ Um mecanismo proposto para obter um exemplo de tal processo catalítico usando $\text{HRh}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ é apresentado na **Figura 14.19**.^{XIII}

EXERCÍCIO 14.5

Classifique cada passo do mecanismo na Figura 14.19 de acordo com seu tipo de reação.

^{XII} Para obter mais informações sobre as condições de reação, consulte G. W. Parshall e S. D. Ittel, *Homogeneous Catalysis*, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, 1992, pp. 106–111.

^{XIII} Para obter um resumo mais detalhado dos vários catalisadores de hidroformilação a base de cobalto e ródio, e referências adicionais relacionadas, consulte G. O. Spessard e G. L. Miessler, *Organometallic Chemistry*, Oxford University Press, New York, 2010, pp. 322–339.

Mais recentemente, foram alcançadas proporções mais lineares/ramificadas para hidroformilação catalisada por ródio usando ligantes bidentados, que ampliam o leque de opções estéricas e eletrônicas disponíveis. Por exemplo, o ligante BISBI permitiu que se conseguisse uma proporção linear/ramificada de 66:1.²⁹ Em uma série de ligantes difosfina com pontes de oxigênio, como os mostrados na margem da página, foi observado que a proporção linear/

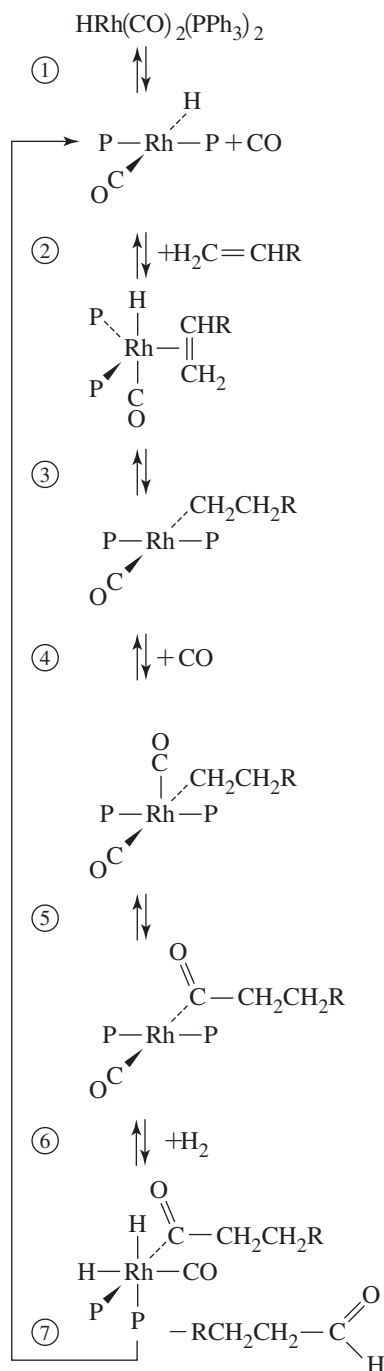
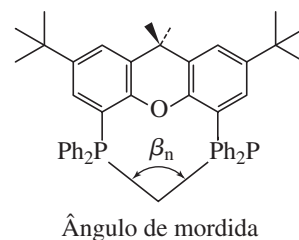


FIGURA 14.19 Hidroformilação usando $\text{HRh}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$. $\text{P}=\text{PPh}_3$. Dados de C. K. Brown, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., A*, **1970**, 2753

ramificada aumentava com o ângulo de mordida.³⁰ O desenvolvimento racional de ligantes de fosfina para melhorar os catalisadores da hidroformilação foi revisto.³¹ A aplicação de ligantes fosfina-fosfato bidentados para aumentar o desempenho catalisador da hidroformilação de ródio é uma área de interesse atual.³²

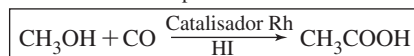
14.3.3 Processo de ácido acético tipo Monsanto

A síntese de ácido acético a partir de metanol e CO é um processo que tem sido usado com sucesso comercial pela empresa Monsanto. O mecanismo deste processo é complexo. Um resumo proposto encontra-se na **Figura 14.20**. Os passos individuais são os tipos característicos de reações organometálicas descritas anteriormente. Os intermediários são espécies de 18 ou 16 elétrons com a capacidade de perder ou ganhar, respectivamente, 2 elétrons. Moléculas de solventes podem ocupar sítios de coordenação vacantes em intermediários tetra e pentacoordenados, de 16 elétrons. O primeiro passo, a adição oxidativa do CH_3I para $[\text{RhI}_2(\text{CO})_2]^-$, é o passo determinante da velocidade.^{XIV}

O passo final envolvendo ródio é a eliminação redutiva de IC(=O)CH_3 . O ácido acético é formado pela hidrólise deste composto. A espécie catalítica, $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$, que pode conter solvente nos sítios de coordenação vacantes, é regenerada.

Além de catalisadores à base de ródio, os catalisadores à base de irídio também foram desenvolvidos por carbonilação do metanol. O sistema do irídio, conhecido como o *processo*

Síntese de ácido acético tipo Monsanto



Mecanismo possível:

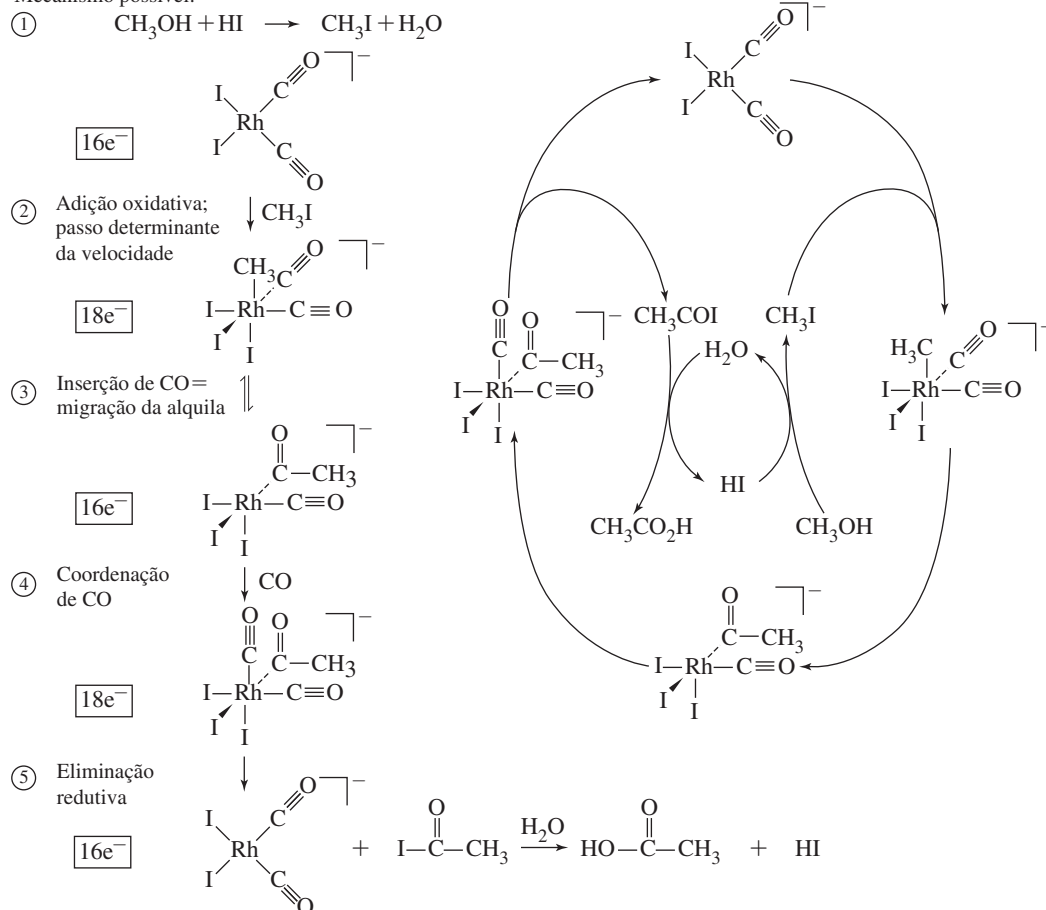


FIGURA 14.20 Processo de ácido acético tipo Monsanto. (Dados de A. Haynes, B. E. Mann, D. J. Gulliver, G. E. Morris, P. M. Maitlis, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, 113, 8567; M. Cheong, R. Schmid, T. Ziegler, *Organometallics*, 2000, 19, 1973.)

^{XIV} Uma discussão do mecanismo desta reação pode ser encontrada em D. Forster, T. W. Deklava, *J. Chem. Educ.*, **1986**, 63, 204, 204, e demais referências.

Cativa, segue um ciclo semelhante ao sistema do ródio encontrado na Figura 14.20, começando com a adição oxidativa do CH_3I a $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$. O primeiro passo para o sistema do irídio é várias centenas de vezes mais rápido do que no processo tipo Monsanto. O segundo passo, envolvendo a migração da alquila, é muito mais lento, e é o determinante da velocidade para o processo *Cativa*.³³ Além disso, foi relatado o ciclo catalítico que envolve o ânion $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$, um ciclo neutro alternativo envolvendo $\text{Ir}(\text{CO})_3\text{I}$ ou $\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}$.³⁴ Duas excelentes revisões dos desenvolvimentos na carbonilação do metanol catalítico estão disponíveis.³⁵

14.3.4 Processo Wacker (Smidt)

O processo Wacker ou Smidt, usado para sintetizar o acetaldeído a partir de etileno, envolve um ciclo catalítico que usa PdCl_4^{2-} . Uma retrospectiva de quinquagésimo aniversário, feita por um coautor do relato original³⁶ sobre este processo foi publicada em 2009.³⁷ A Figura 14.21 descreve um ciclo proposto. O quarto passo é mais complexo do que o mostrado e envolve a oxidação total do fragmento orgânico e a redução do centro de Pd. A regeneração do catalisador requer a oxidação estequiométrica (por CuCl_2 abaixo). O ciclo pode prosseguir por mecanismos diferentes,

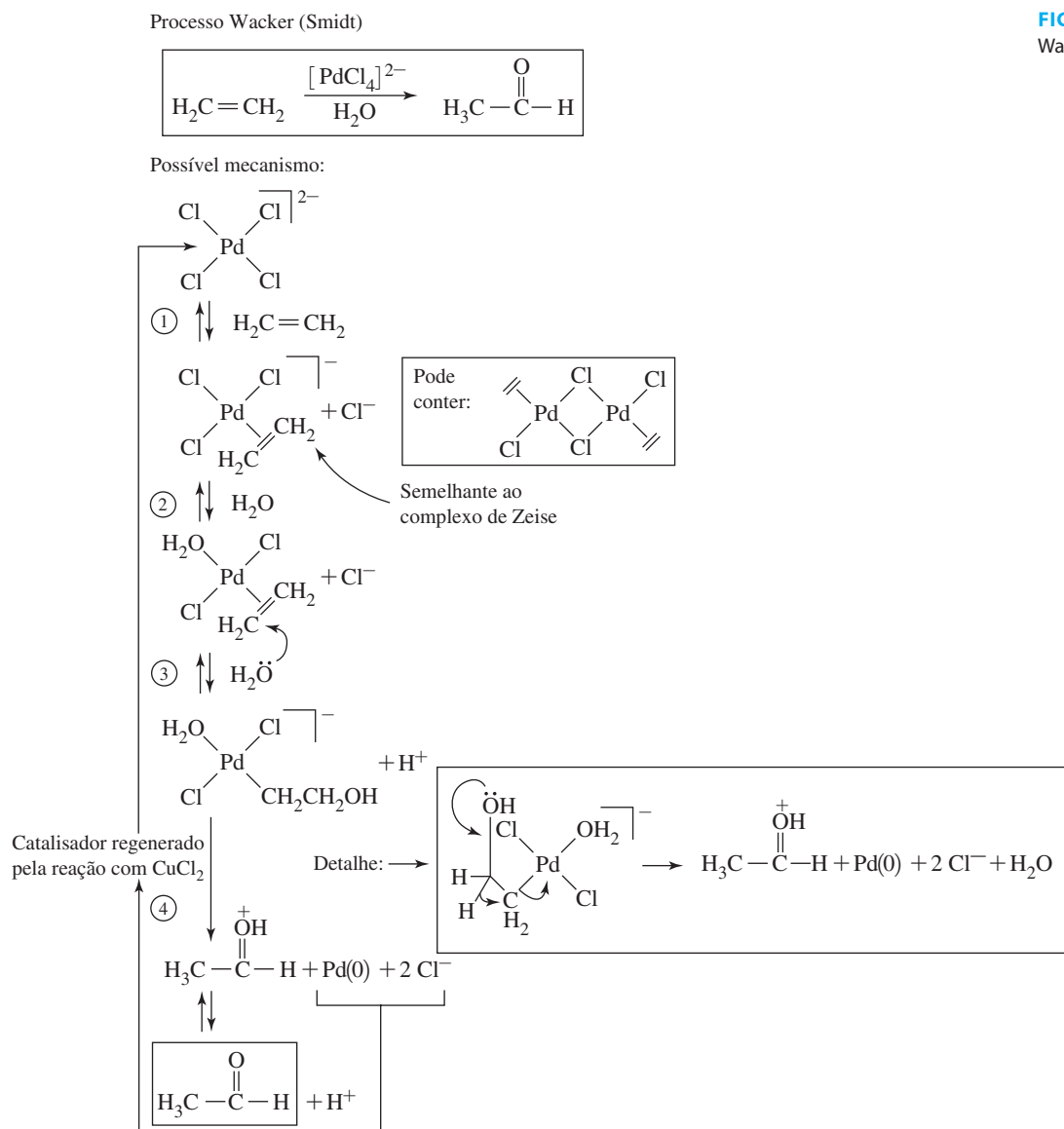


FIGURA 14.21 Processo Wacker (Smidt).

dependendo se as concentrações de Cl^- e CuCl_2 forem altas ou baixas.³⁸ Esses mecanismos são alvo de extensos estudos computacionais.³⁹

Uma característica importante deste processo é que ele usa a capacidade do paládio formar complexos com o etileno reagente, com a modificação do etileno ocorrendo enquanto está ligado ao metal. O paládio ajusta o comportamento químico do etileno, para permitir que ocorram reações que não seriam possíveis para o etileno livre. O primeiro complexo etileno com paládio observado na Figura 14.21 é isoeletrônico com o complexo de Zeise, $[\text{PtCl}_3(\eta^2\text{-H}_2\text{C=CH}_2)]^-$, (Figura 13.4).

14.3.5 Hidrogenação por catalisador de Wilkinson

O catalisador de Wilkinson, $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$, participa dos mesmos tipos de reações esperadas para compostos organometálicos tetracoordenados. Por exemplo, muitas reações têm semelhanças com o catalisador de Vaska, $\text{trans-IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$. $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ participa em uma variedade de processos catalíticos e não catalíticos. Os ligantes de fosfina volumosos desempenham um papel importante em tornar o complexo seletivo – por exemplo, limitam a coordenação de Rh para posições não bloqueadas nos alcenos. A Figura 14.22 descreve a hidrogenação catalítica do alceno.⁴⁰

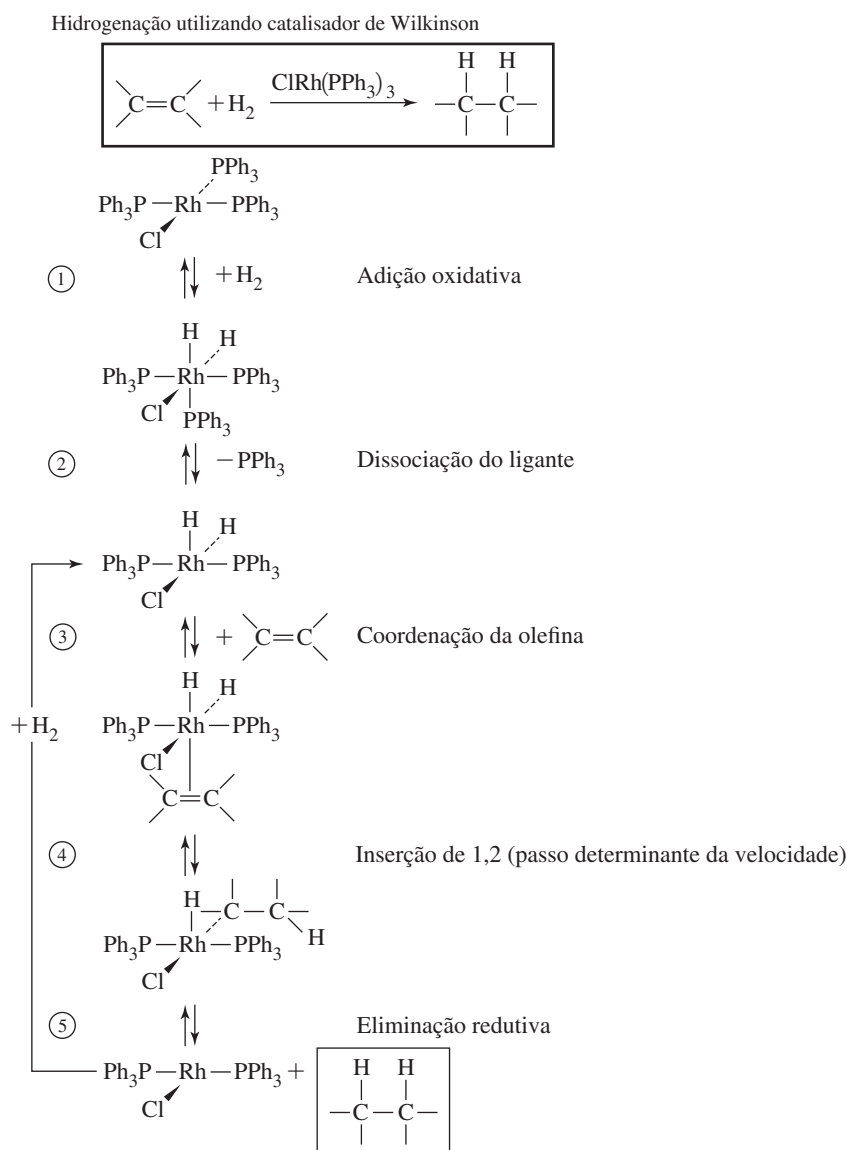


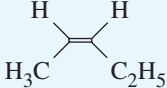
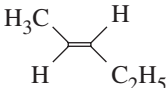
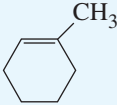
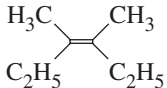
FIGURA 14.22 Hidrogenação catalítica envolvendo catalisador de Wilkinson.

Os dois primeiros passos produzem a espécie catalítica $\text{RhCl}(\text{H})_2(\text{PPh}_3)_2$, a qual tem um sítio de coordenação vacante. Se uma dupla ligação $\text{C}=\text{C}$ não for tão estericamente bloqueada, pode coordenar-se a este sítio e ganhar os dois hidrogênios coordenados para Rh, resultando em hidrogenação da dupla ligação. A variação no volume estérico em torno da ligação dupla tem impacto sobre as velocidades de hidrogenação (Tabela 14.5) quando é usado o catalisador de Wilkinson.

Em moléculas contendo várias ligações duplas, as ligações duplas menos bloqueadas são reduzidas, com significativamente menos barreiras de ativação. As posições mais bloqueadas não podem coordenar eficazmente com Rh, em grande parte devido à presença de fosfinas volumosas, e, portanto, não reagem mais rapidamente. Consequentemente, o catalisador de Wilkinson é útil para hidrogenações seletivas das ligações $\text{C}=\text{C}$ que não são bloqueadas estericamente. Exemplos encontram-se na Figura 14.23.

Como a seletividade do catalisador de Wilkinson é em grande parte uma consequência dos ligantes trifenilfosfina volumosos, a seletividade pode ser aperfeiçoada usando-se fosfinas tendo ângulos de cone diferentes de PPh_3 .

TABELA 14.5 Velocidades relativas da hidrogenação usando catalisador de Wilkinson a 25 °C

Composto a ser hidrogenado	Constante de velocidade $\times 100 \text{ (L mol}^{-1}\text{s}^{-1}\text{)}$
	31,6
	9,9
	1,8
	0,6
	<0,1

Dados de A. J. Birch, D. H. Williamson, *Org. React.*, **1976**, 24, 1.

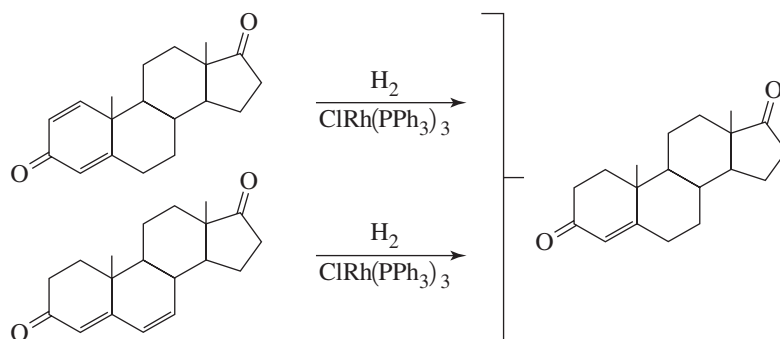
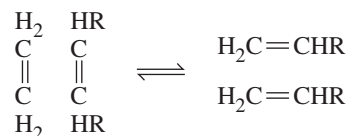


FIGURA 14.23 Hidrogenação seletiva por catalisador de Wilkinson.

14.3.6 Metátese da olefina

A metátese da olefina, descoberta pela primeira vez na década de 1950, envolve a troca formal de fragmentos :CR_2 ($\text{R}=\text{H}$ ou alquila) entre alcenos, também conhecidos como olefinas. Por exemplo, a metátese entre moléculas de fórmula $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ e $\text{HRC}=\text{CHR}$ produziria duas moléculas $\text{H}_2\text{C}=\text{CHR}$:

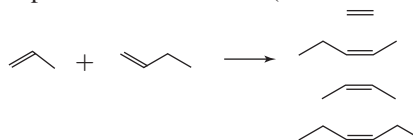


Novas ligações duplas são formadas entre os dois carbonos das partes superior e inferior do diagrama. As ligações duplas originais são partidas.^{XV}

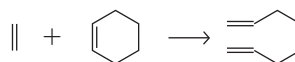
EXEMPLO 14.1

Preveja os possíveis produtos da metátese das seguintes olefinas. Não se esqueça de que duas moléculas da mesma estrutura também podem sofrer metátese (submeterem-se a auto-metátese).

a. Entre o propeno e o 1-buteno.



b. Entre o etileno e o ciclo-hexeno.



O exemplo **b** é um exemplo de **metátese de abertura de anel (ROM)** (do nome em inglês – *ring-opening metathesis*)), no qual a metátese abre um anel de um alceno cíclico. O inverso deste processo é chamado, apropriadamente, de **metátese de fechamento de anel (RCM)** (do nome em inglês – *ring-closing metathesis*)). Um exemplo de metátese de fechamento de anel encontra-se na Figura 14.33.

EXERCÍCIO 14.6 Preveja os produtos da metátese:

- Entre duas moléculas de propeno
- Entre o propeno e o ciclopenteno

A metátese, que é reversível e pode ser catalisada por complexos organometálicos, é importante industrialmente. Em reconhecimento da pesquisa fundamental para esclarecer as vias de metátese, o Prêmio Nobel de Química de 2005 foi atribuído a três líderes em seu desenvolvimento, Y. Chauvin, R. Grubbs e Schrock R. Seus discursos, que fizeram jus ao Nobel, fornecem uma excelente base sobre as experiências, levando a uma compreensão da metátese.⁴¹

Nas fases iniciais da pesquisa da metátese, vários mecanismos foram propostos. Vamos analisar três dos mais importantes: um mecanismo de transferência de grupo alquila, um mecanismo de diolefina (“emparelhadas”) e um mecanismo que envolve complexos de carbeno (“não emparelhados”). Esses mecanismos são mostrados esquematicamente na Figura 14.24.

Troca de alquila

Este mecanismo proposto foi investigado pela reação de dois 2-butenos, $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ e $\text{D}_3\text{C}-\text{CD}=\text{CD}-\text{CD}_3$ totalmente deuterado. Se a transferência de alquila pudesse ocorrer, seria esperado que os grupos $-\text{CH}_3$ e $-\text{CD}_3$ trocassem de lugar, dando misturas de átomos de H e D em cada lado da ligação dupla ($=\text{CH}-\text{CD}_3$ e $=\text{CD}-\text{CH}_3$). O resultado (Figura 14.25) foi que as metades da molécula de cada lado da ligação dupla trocassem de lado como um todo. Não havia nenhuma evidência da troca de grupos alquila.⁴²

^{XV} Discussões sobre a história da reação por metátese escritas por dois dos seus descobridores podem ser encontradas em R. L. Banks, *Chemtech*, **1986**, 16 112 and H. Eleuterio, *Chemtech*, **1991**, 21, 92.

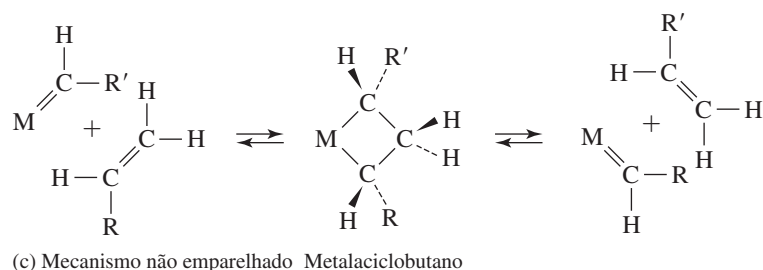
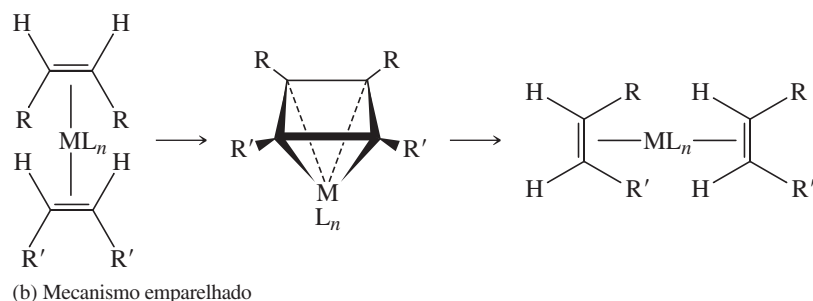
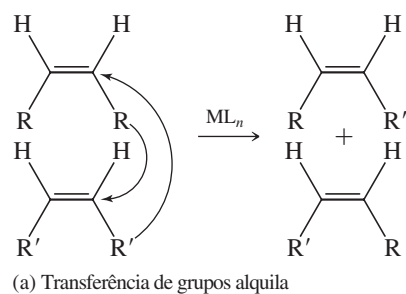


FIGURA 14.24 Mecanismos de metátese propostos: (a) transferência de grupos alquila; (b) mecanismo emparelhado; (c) mecanismo não emparelhado.

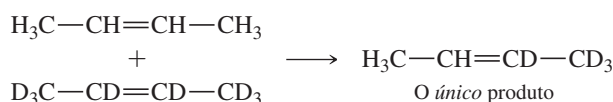


FIGURA 14.25 Experimento para testar o mecanismo de troca de alquila.

Diferenciar entre os outros dois mecanismos era mais desafiante. Ambos eram capazes de explicar os resultados mostrados na Figura 14.25.

Mecanismo das diolefinas (emparelhadas)

Bradshaw propôs que “a dismutação das olefinas deve ocorrer por meio de um intermediário de quasiciclobutano”.⁴³ Nesse mecanismo, os dois alcenos coordenariam primeiramente com um metal de transição, formando um quasiciclobutano (Figura 14.26), após o qual o intermediário metal-complexo se separaria para formar os novos alcenos. Como a formação do intermediário envolveria dois alcenos ligados ao metal em pares, ele foi chamado de *diolefina* e de *mecanismo emparelhado*.

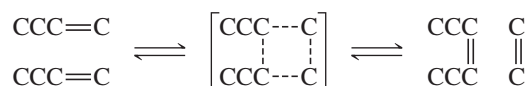
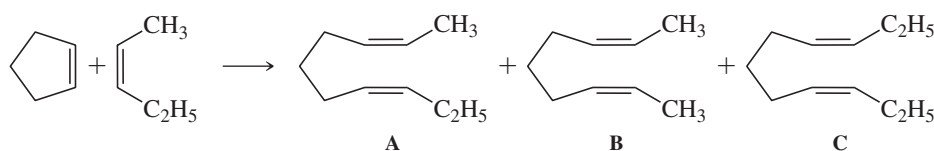


FIGURA 14.26 Intermediário quasiciclobutano.

Hérisson e Chauvin posteriormente relataram o experimento mostrado na Figura 14.27. A metátese de ciclopenteno e 2-penteno, de acordo com o mecanismo de diolefina, formaria o primeiro produto mostrado, **A**, com grupos terminais metila e etila. Este produto pode sofrer ainda mais metátese com $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_2\text{H}_5$ para formar os produtos **B** e **C** (além de isômeros *trans* e outros produtos). Como as reações de metátese estão em equilíbrio, seria de esperar que a distribuição final dos produtos estivesse na proporção estatisticamente esperada com base em números iguais de terminal metila e grupos etila no 2-penteno.⁴⁴ A análise dos produtos inicialmente deveria mostrar uma maior proporção do primeiro produto, e a distribuição estatística de

FIGURA 14.27 Experimento de Hérissou e Chauvin. Metátese de ciclopenteno e 2-penteno.



produtos viria mais tarde. Contudo, no trabalho de Hérissou e Chauvin, a distribuição estatística dos produtos foi encontrada, mesmo se a reação fosse extinta antes do equilíbrio ser alcançado, argumentando contra o mecanismo emparelhado.

EXERCÍCIO 14.7

Mostre como o mecanismo emparelhado poderia formar os dois últimos produtos por metátese envolvendo o primeiro produto.

Mecanismo do carbeno (não emparelhado)

Hérissou e Chauvin propuseram que as reações de metátese são catalisadas por complexos de carbeno (alquilideno) que reagem com alcenos por meio da formação de um intermediário cíclico, um metalociclobutano, conforme mostrado na Figura 14.24(c). Nesse mecanismo, um complexo carbeno metálico reage primeiro com um alceno, para formar o metalociclobutano. Este intermediário pode reverter para reagentes ou formar novos produtos. Como todas as etapas do processo estão em equilíbrio, resultam em uma mistura dos alcenos em equilíbrio. Esse mecanismo não emparelhado permitiria que se forme uma mistura estatística dos produtos desde o início, por ação de quantidades catalíticas dos complexos carbeno necessários, com os dois grupos R e R', conforme mostrado na Figura 14.24(c).

Uma variedade de evidências experimentais mostrou resultados consistentes com um mecanismo não emparelhado envolvendo complexos de carbeno e de um intermediário metalociclobutadieno. Por exemplo, na reação da Figura 14.28, os produtos gasosos $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$, $\text{D}_2\text{C}=\text{CD}_2$ e $\text{H}_2\text{C}=\text{CD}_2$ formados na proporção estatística esperada no início da reação, sem indicação de que o produto misto $\text{H}_2\text{C}=\text{CD}_2$, o primeiro produto pelo mecanismo emparelhado, forme-se antes dos outros.⁴⁵

A primeira demonstração direta de que um complexo carbeno poderia exercer metátese envolveu o carbeno complexo na Figura 14.29, que era capaz de substituir seu ligante carbeno por um alceno terminal em uma reação compatível com o mecanismo não emparelhado.⁴⁶

Embora tenham sido propostas alternativas para o mecanismo não emparelhado, a preponderância de evidências apoiou fortemente o papel dos complexos de carbeno como catalisadores para a metátese das olefinas. Acredita-se que esse mecanismo, agora conhecido como o **mecanismo de Chauvin**, seja o caminho da maioria das reações de metátese de olefina catalisada por metal de transição.^{XVI}

FIGURA 14.28 Um teste mecanicista.

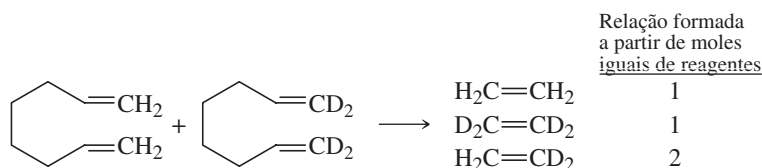
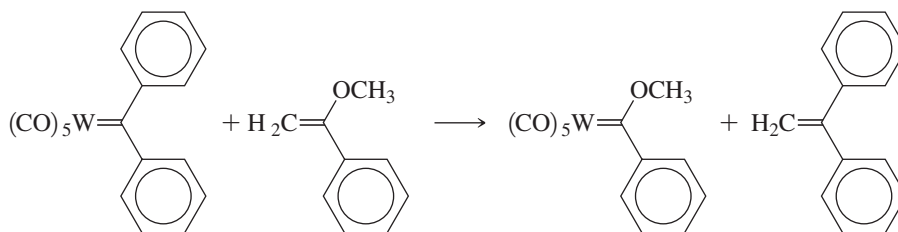


FIGURA 14.29 Metátese de um complexo carbeno.



^{XVI} Para um resumo conciso sobre o desenvolvimento da metátese das olefinas, consulte C. P. Casey, *J. Chem. Educ.*, **2006**, 83, 192.

Os catalisadores estudados mais perfeitamente que têm efeitos sobre a metátese dos alcenos são de dois tipos (**Figura 14.30**). Os catalisadores de metátese de Schrock são os mais eficazes de todos os catalisadores de metátese, mas em geral são altamente sensíveis ao oxigênio e à água. Estes catalisadores estão disponíveis comercialmente. O catalisador com $M=Mo$ e R =isopropila é chamado catalisador de Schrock. Uma reação utilizando este catalisador é um passo crítico da síntese do produto natural dactilol (**Figura 14.31**).⁴⁷

A reação da Figura 14.31 é um exemplo de **metátese de fechamento de anel** (RCM), na qual a metátese de duas ligações duplas leva à formação de anel. Como uma metátese comum, acredita-se que a metátese de fechamento de anel ocorra por meio de um intermediário metala-ciclobutano. Este intermediário é responsável por juntar em um anel os carbonos originalmente separados.

Os catalisadores de metátese de Grubbs em geral têm menos atividade catalítica do que os catalisadores de Schrock, mas são menos sensíveis ao oxigênio e à água. O catalisador com R =ciclo-hexil, $X = Cl$ e $R' =$ fenil é comercializado como catalisador de Grubbs. Um requisito destes catalisadores é a presença de ligantes fosfina volumosos. Este volume facilita a dissociação da fosfina, um passo fundamental no mecanismo catalisador proposto (**Figura 14.32**).⁴⁸

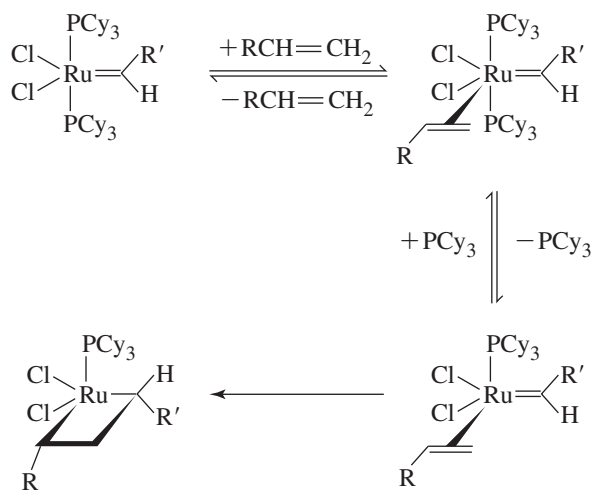


FIGURA 14.32 Mecanismo proposto para a formação de metala-ciclobutano a partir de catalisador rutênio.

Embora muita pesquisa em catálise da metátese homogênea enfoque os complexos que lembram aqueles da Figura 14.30, outros caminhos também foram traçados. A introdução de catalisadores que contêm rutênio e ligantes carbeno N-heterocíclicos resulta nos chamados catalisadores de Grubbs de segunda geração.⁴⁹ Os ligantes carbeno N-heterocíclicos excedem as trialquilfosfinas nos requisitos estéricos e são mais fortemente doadores de elétrons.⁵⁰ Ambas as características apoiam a melhora da atividade catalítica. Um exemplo de tal catalisador, e um processo de metátese de fechamento de anel que ele catalisa, encontram-se na **Figura 14.33**.⁵¹ Versões modificadas dos catalisadores de Grubbs sem qualquer ligantes de fosfina são mais termicamente estáveis do que os outros catalisadores de Grubbs.⁵²

O processo da Figura 14.33 também foi realizado utilizando catalisador de Schrock e catalisador de Grubbs. Conforme mostrado na **Tabela 14.6**, o catalisador N-heterocíclico compara-se favoravelmente ao catalisador de Schrock e é muito superior ao catalisador de Grubbs – pelo menos para esta reação.⁵¹

Uma variação interessante da metátese das olefinas é o uso de complexos de carbeno para catalisar a polimerização de alcenos, também através de um intermediário metalociclobutano. Um exemplo é o uso de $W(CH-t-Bu)(OCD_2-t-Bu)_2Br_2$ como um catalisador na polimerização de abertura de anel do norborneno na presença de $GaBr_3$, (**Figura 14.34**).⁵³ Dados de RMN

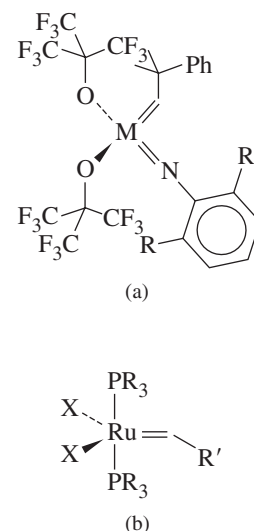


FIGURA 14.30 Catalisadores de metátese. (a) Catalisador de Schrock ($M=Mo, W$). (b) Catalisador de Grubbs ($X=Cl, Br$).

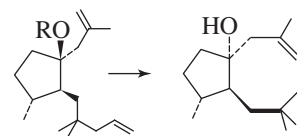


FIGURA 14.31 Metátese de fechamento de anel (RCM).

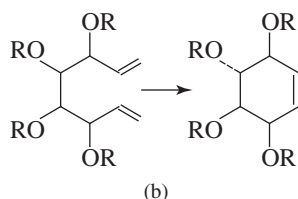
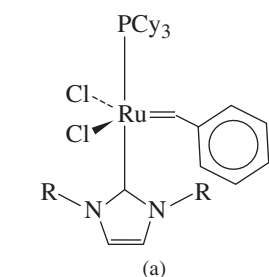


FIGURA 14.33 Metátese de fechamento de anel catalisada por complexo carbeno *N*-heterocíclico. (a) Catalisador (R = mesitila) e (b) reação de fechamento do anel (R = benzil).

são compatíveis com a estrutura proposta para o metalociclobutano, bem como o polímero que cresce para fora do carbono do carbeno.

Alcinos também podem sofrer reações de metátese catalisadas por complexos carbinos de metais de transição. Acredita-se que os intermediários nessas reações sejam as espécies metalociclobutadieno, formadas a partir da adição de um alcino, através de uma ligação tripla metal-carbono do carbeno (**Figura 14.35**). As estruturas de uma variedade de complexos de metalociclobutadieno foram determinadas, e foi mostrado que algumas catalisam a metátese do alcino.

TABELA 14.6 Atividade relativa dos catalisadores de metátese

Catalisador	Tempo de reação (h)	Rendimento (%)
Catalisador do Schrock	1	92
Catalisador de Grubbs	60	32
Catalisador da Figura 14.33	2	89

Dados de L. Ackermann, D. El Tom, A. Fürstner, *Tetrahedron*, **2000**, 56, 2195.

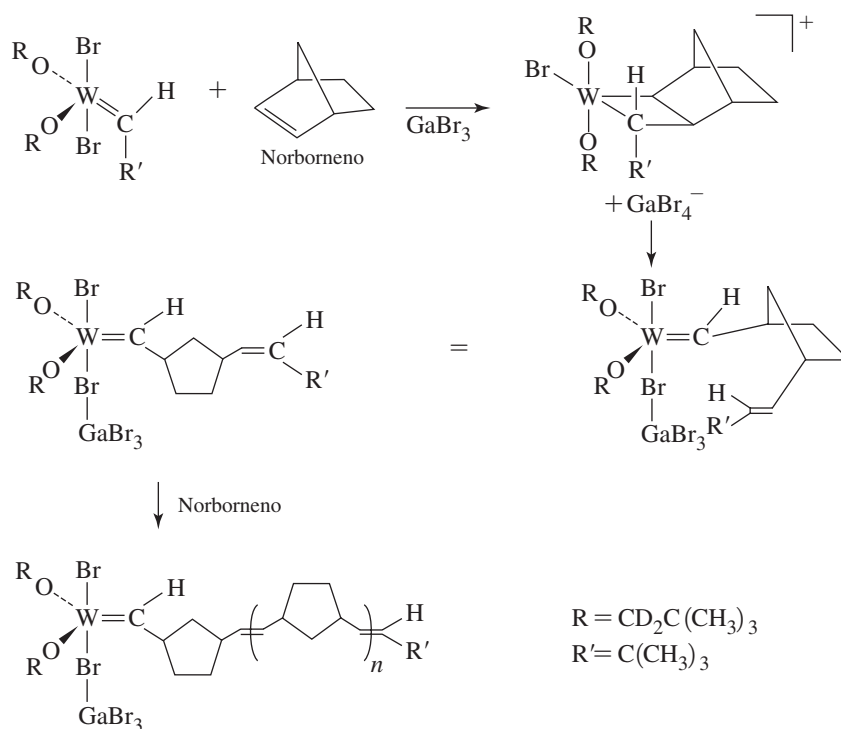


FIGURA 14.34 Polimerização de norborneno usando um catalisador de carbeno.

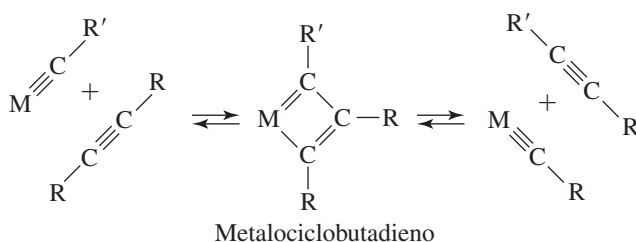


FIGURA 14.35 Metátese com alcino.

14.4 Catalisadores heterogêneos

Além de processos catalíticos homogêneos, processos heterogêneos, envolvendo espécies catalíticas sólidas, são muito importantes, embora a natureza exata das reações que ocorrem na superfície do catalisador possa ser difícil de determinar. A grande maioria dos produtos químicos orgânicos produzidos em grandes quantidades nos Estados Unidos é produzida comercialmente por processos que envolvem catalisadores metálicos. A maioria destes processos envolve a catálise heterogênea. Exemplos selecionados desde 2010 são apresentados na [Tabela 14.7](#).⁵⁴

Em muitos casos, os métodos de preparação de catalisadores e as informações sobre sua função são patenteados. No entanto, é importante mencionar vários destes processos como aplicações relevantes de reações organometálicas.

14.4.1 Polimerizações de Ziegler-Natta

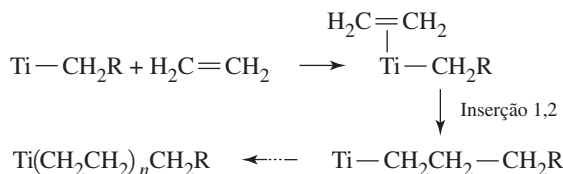
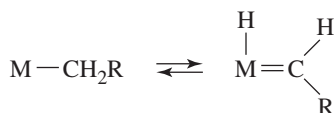
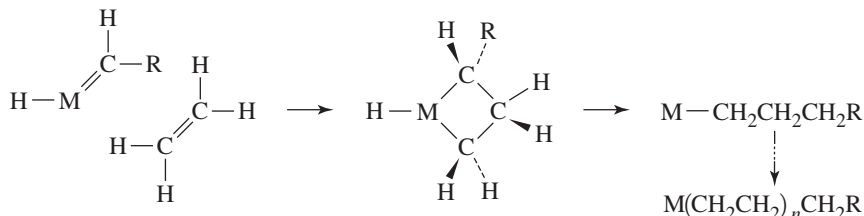
Em 1955, Ziegler e colaboradores relataram que soluções de TiCl_4 em solventes hidrocarbonetos na presença de $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ produziam misturas heterogêneas capazes de polimerizar o etileno.⁵⁵ Posteriormente, muitos outros processos heterogêneos foram desenvolvidos para polimerização de alcenos, usando alquilas de alumínio em combinação com complexos de metais de transição. Um esboço de um possível mecanismo para o processo de Ziegler-Natta, proposto por Cossee e Arlman, encontra-se na [Figura 14.36](#).⁵⁶

Em primeiro lugar, a reação de TiCl_4 com alquil alumínio produz TiCl_3 , que em reações adicionais com alquil alumínio produz um complexo alquil titânio, como mostrado na figura. O etileno (ou propileno) pode então inserir-se na ligação titânio-carbono, formando uma alquila mais longa. Esta alquila é mais suscetível à inserção de etileno para alongar a cadeia. Embora o mecanismo do processo de Ziegler-Natta tenha se revelado difícil de entender, foram demonstradas inserções diretas de orgânicos com múltiplas ligações nas ligações titânio-carbono, apoiando o mecanismo de Cossee-Arlman.⁵⁷

TABELA 14.7 Principais compostos orgânicos e catalisadores metálicos

Composto	Produção dos Estados Unidos em 2010 ($\times 10^9$ kg)	Exemplo de metal contendo catalisador usado
Etileno	23,97	
Propileno	14,08	TiCl_3 ou $\text{TiCl}_4 + \text{AlR}_3$ (R = alquila)
1,2-dicloroetano	8,81	FeCl_3 , AlCl_3
Benzeno	6,05	Pt com o apoio de Al_2O_3
Etilbenzeno	4,24	AlCl_3
Estireno	4,10	ZnO , Cr_2O_3
Cumeno	3,48	
Óxido de etileno	2,66	Ag
1,3-butadieno	1,58	Fe_2O_3 ou outros óxidos metálicos
Acetato de vinila	1,39	Sais de Pd

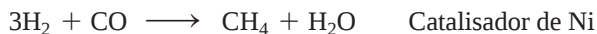
No entanto, um mecanismo alternativo, que envolve um intermediário metalociclobutano, também foi proposto.⁵⁸ Este mecanismo, também mostrado na Figura 14.36, envolve a formação inicial de alquilideno a partir de um complexo alquil metálico, seguido pela adição de etileno para produzir o metalociclobutano, que então gera um produto com etileno inserido na ligação metal-carbono original. Distinguir entre estes mecanismos tem sido extremamente desafiador, mas experimentos realizados por Grubbs apoiaram fortemente o mecanismo de Cossee-Arlman como o provável caminho para a polimerização na maioria dos casos.⁵⁹ Em pelo menos um exemplo, no entanto, há fortes evidências da polimerização de eteno envolvendo um intermediário metalocíclico.⁶⁰

FIGURA 14.36 Polimerização de Ziegler-Natta.**Mecanismo de Cossee-Arlman****Polimerização via intermediário metalaciclobutano****(1) Equilíbrio de alquil-alquilideno****(2) Inserção via metalaciclobutano****14.4.2 Reação água-gás**

Esta reação ocorre em temperaturas e pressões elevadas entre água (vapor) e fontes naturais de carbono, como carvão ou coque:



Os produtos desta reação, uma mistura equimolar de H_2 e CO , chamado gás de síntese ou gás *syn* (um pouco de CO_2 pode ser produzido como um subproduto), podem ser usados com catalisadores metálicos heterogêneos na síntese de uma variedade de produtos orgânicos úteis. Por exemplo, o **processo de Fischer-Tropsch**, desenvolvido pelos químicos alemães no início de 1900, usa catalisadores de metais de transição para preparar hidrocarbonetos, álcoois, alcenos e outros produtos de gás de síntese.⁶¹ Por exemplo:



Vários catalisadores heterogêneos são usados industrialmente – por exemplo, os metais de transição em Al_2O_3 e óxidos de metais de transição mistos.

A maioria destes processos foi realizado em condições heterogêneas. No entanto, tem havido interesse considerável no desenvolvimento de sistemas homogêneos para catalisar a conversão de Fischer-Tropsch.

Estes processos para a obtenção de combustíveis sintéticos foram usados por vários países durante a Segunda Guerra Mundial. Eles são, no entanto, economicamente inviáveis na maioria dos casos, porque hidrogênio e monóxido de carbono em quantidades suficientes devem ser obtidos de fontes de carvão ou de petróleo. Atualmente, a África do Sul, que tem grandes reservas de carvão, faz o maior uso de reações Fischer-Tropsch na síntese de combustíveis em suas fábricas da empresa Sasol.

Na **reforma de vapor**, gás natural – constituído principalmente por metano – é misturado com vapor a altas temperaturas e pressões em um catalisador heterogêneo, para gerar monóxido de carbono e hidrogênio, resultando no reverso da reação Fischer-Tropsch catalisada por Ni mostrada na página anterior:



Outros alcanos também reagem com o vapor para gerar misturas de CO e H₂. A reforma de vapor é a principal fonte industrial de gás hidrogênio. Hidrogênio adicional pode ser produzido através da reciclagem do CO para reagir novamente com o vapor na **reação de deslocamento de água gás**:



Esta reação é favorecida termodinamicamente: a 400 °C, $\Delta G^\circ = -14,0 \text{ kJ mol}^{-1}$. A remoção de CO₂ por meios químicos a partir do produto pode produzir hidrogênio de pureza superior a 99%. Esta reação foi estudada extensivamente com o objetivo de ser capaz de catalisar a formação de H₂ homogeneamente.⁶² Um exemplo encontra-se na **Figura 14.37**.⁶³ No entanto, estes processos ainda não provaram ser suficientemente eficientes para uso comercial.

Em geral, tais processos, quando realizados utilizando catalisadores heterogêneos, exigem pressões e temperaturas significativamente elevadas. Há interesse em desenvolver catalisadores homogêneos que possam executar as mesmas funções em condições muito mais suaves.

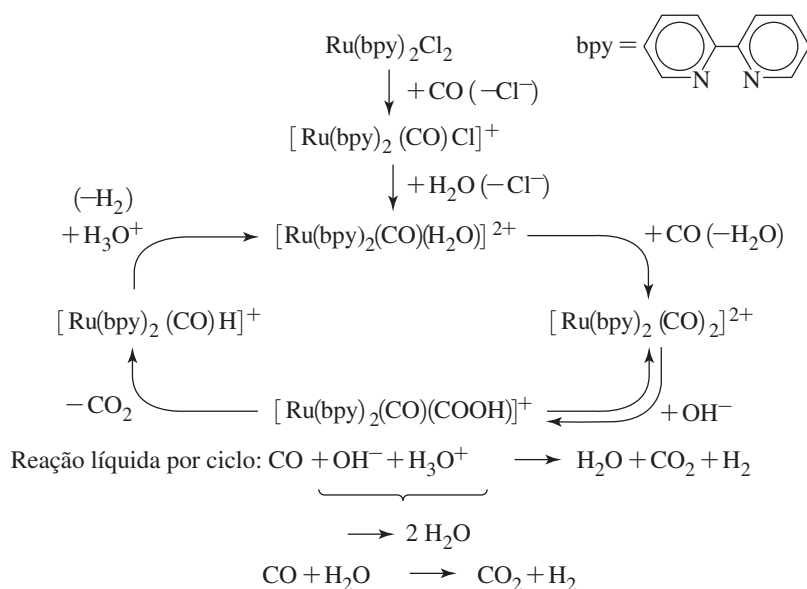


FIGURA 14.37 Catálise homogênea da reação de deslocamento água-gás.

(Adaptado com permissão de H. Ishida, K. Tanaka, M. Morimoto, T. Tanaka, *Organometallics* **1986**, 5, 724. Copyright 1986 American Chemical Society.)

Referências

- W. D. Covey, T. L. Brown, *Inorg. Chem.*, **1973**, 12, 2820.
- C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, 92, 2956; *Chem. Rev.*, **1977**, 77, 313. K. A. Bunten, L. Chen, A. L. Fernandez, A. J. Poë, *Coord. Chem. Rev.*, **2002**, 233–234, 41.
- H. Clavier, S. P. Nolan, *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 841. Esta referência também fornece volumes ocultos percentuais para uma variedade de carbenos N-heterocíclicos.
- A. Poater, B. Cosenza, A. Correa, S. Giudice, F. Ragone, V. Scarano, L. Cavallo, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, 1759.
- J. A. Love, M. S. Sanford, M. W. Day, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 10103.
- D. J. Darensbourg, A. H. Graves, *Inorg. Chem.*, **1979**, 18, 1257.
- J. M. Buchanan, J. M. Stryker, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 1537.
- G. Mann, D. Baranano, J. F. Hartwig, A. L. Rheingold, I. A. Guzei, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 9205.
- J. F. Hartwig, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 1936.
- C. C. C. Johansson Seechurn, M. O. Kitching, T. J. Colacot, V. Snieckus, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2012**, 51, 5062.
- M. E. Thompson, S. M. Baxter, A. R. Bulls, B. J. Burger, M. C. Nolan, B. D. Santarsiero, W. P. Schaefer, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 203.
- Z. Lin, *Coord. Chem. Rev.*, **2007**, 251, 2280.
- D. Morales-Morales e C. M. Jensen, *The Chemistry of Pincer Compounds*, 2007, Elsevier.
- W. H. Bernskoetter, C. K. Schauer, K. I. Goldberg, M. Brookhart, *Science*, **2009**, 326, 553.
- T. C. Flood, J. E. Jensen, J. A. Statler, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 4410 e demais referências.
- T. C. Flood, J. E. Jensen, J. A. Statler, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 4410 e demais referências.
- P. Cossee, *J. Catal.*, **1964**, 3, 80; E. J. Arlman, P. Cossee, *J. Catal.*, **1964**, 3, 99.
- J. D. Fellmann, R. R. Schrock, D. D. Traficante, *Organometallics*, **1982**, 1, 481; J. F. Hartwig, *Organotransition Metal Chemistry, From Bonding to Catalysis*, University Science Books, Mill Valley, CA, 2010, e demais referências.
- J. W. Lauher, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, 98, 1729 e demais referências.
- K. Weissmermel e H.-J. Arpe, *Industrial Organic Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- R. F. Heck, D. S. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, 83, 4023; veja também F. Heck, *Adv. Organomet. Chem.*, **1966**, 4, 243.
- C.-F. Huo, Y.-W. Li, M. Beller, H. Jiao, *Organometallics*, **2003**, 22, 4665.

23. M. Brookhart, M. L. H. Green, G. Parkin, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **2007**, 104, 6908.
24. T. Ziegler and L. Versluis, "The Tricarbonylhydridocobalt-Based Hydroformylation Reaction," in W. R. Moser e D. W. Slocum, eds., *Homogeneous Transition Metal-Catalyzed Reactions*, American Chemical Society, Washington, DC, 1992, pp. 75–93.
25. F. Hebrard, P. Kalak, *Chem. Rev.*, **2009**, 109, 4272.
26. L. H. Slaugh, R. D. Mullineaux, *J. Organomet. Chem.*, **1968**, 13, 469.
27. R. J. Klingler, M. J. Chen, J. W. Rathke, K. W. Kramarz, *Organometallics*, **2007**, 26, 352.
28. J. A. Osborne, J. F. Young, G. Wilkinson, *Chem. Commun.*, **1965**, 17; C. K. Brown, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., A*, **1970**, 2753.
29. C. P. Casey, G. T. Whiteker, M. G. Melville, L. M. Petrovich, J. A. Garvey, Jr., D. R. Powell, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 5535.
30. L. A. van der Veen, P. H. Keeven, G. C. Schoemaker, J. N. H. Reek, P. C. J. Kramer, P. W. N. M. van Leeuwen, M. Lutz, A. L. Spek, *Organometallics*, **2000**, 19, 872 e demais referências.
31. J. A. Gillespie, D. L. Dodds, P. C. J. Kramer, *Dalton Trans.*, **2010**, 39, 2751.
32. A. Gual, C. Godard, S. Castillón, C. Claver, *Tetrahedron: Asymmetry*, **2010**, 21, 1135.
33. M. Cheong, R. Schmid, T. Ziegler, *Organometallics*, **2000**, 19, 1973 e demais referências.
34. J. Forster, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1979**, 1639; A. Haynes, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 2847.
35. A. Haynes, *Adv. Catal.*, **2010**, 53, 1. C. M. Thomas, G. Stüss-Fink, *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, 243, 125.
36. J. Smidt, W. Hafner, R. Jira, J. Sedlmeier, R. Sieber, H. Kojer, R. Rüttinger, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2009**, 48, 9034.
37. R. Jira, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2009**, 48, 9034.
38. J. A. Keith, P. M. Henry, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2009**, 48, 9038.
39. G. Kovacs, A. Stirling, A. Lledos, G. Ujaque, *Chem. Eur. J.*, **2012**, 18, 5612; J. A. Keith, R. J. Nielsen, J. Oxgaard, W. A. Goddard, III, *Organometallics*, **2009**, 28, 1618; J. A. Keith, R. J. Nielsen, J. Oxgaard, W. A. Goddard, III, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 12342.
40. B. R. James, *Adv. Organomet. Chem.*, **1979**, 17, 319; veja também J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton e R. G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, 1987, pp. 531–535 e demais referências.
41. R. H. Grubbs, *Angew. Chem, Int. Ed.*, **2006**, 45, 3760; R. R. Schrock, *Adv. Synth. Cat.*, **2007**, 349, 41; Y. Chauvin, *Adv. Synth. Cat.*, **2008**, 349, 27. Os discursos de recebimento dos prêmios Nobel também podem ser encontrados no site: <http://nobel-prize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2005> (em inglês).
42. N. Calderon, E. A. Ofstead, J. P. Ward, W. A. Judy, K. W. Scott, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90, 4133.
43. C. P. C. Bradshaw, E. J. Howman, L. Turner, *J. Catal.*, **1967**, 7, 269.
44. J.-L. Hérisson, Y. Chauvin, *Makromol. Chem.*, **1971**, 141, 161.
45. R. H. Grubbs, P. L. Burk, D. D. Carr, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 3265.
46. T. J. Katz, J. McGinness, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 1592 e **1977**, 99, 1903.
47. A. Fürstner, K. Langemann, *J. Org. Chem.*, **1996**, 61, 8746.
48. E. L. Dias, S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 3887.
49. M. S. Sanford, J. A. Love, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 6543.
50. J. Huang, H.-J. Schanz, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics*, **1999**, 18, 2370.
51. L. Ackermann, D. El Tom, A. Fürstner, *Tetrahedron*, **2000**, 56, 2195.
52. S. B. Garber, J. S. Kingsbury, B. L. Gray, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 8168.
53. J. Kress, J. A. Osborn, R. M. E. Greene, K. J. Ivin, J. J. Rooney, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 899.
54. W. A. Nugent e J. M. Mayer, *Metal-Ligand Multiple Bonds*, Wiley Interscience, New York, 1988, p. 311 e demais referências; U. H. W. Bunz, L. Kloppenburg, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1999**, 38, 478.
55. R. Chang and W. Tikkanen, *The Top Fifty Industrial Chemicals*, Random House, New York, 1988; *Chem. Eng. News*, July 2, 2011, p. 57.
56. K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breiland, H. Martin, *Angew. Chem.*, **1955**, 67, 541.
57. J. Cossee, *J. Catal.*, **1964**, 3, 80; E. J. Arlman, *J. Catal.*, **1964**, 3, 89; E. J. Arlman, J. Cossee, *J. Catal.*, **1964**, 3, 99.
58. J. J. Eisch, A. M. Piotrowski, S. K. Brownstein, E. J. Gabe, F. L. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 7219.
59. K. J. Ivin, J. J. Rooney, C. D. Stewart, M. L. H. Green, *Chem. Commun.*, **1978**, 604.
60. L. Clauson, J. Sato, S. L. Buchwald, M. L. Steigerwald, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 3377. Para uma rápida revisão dos experimentos usados para diferenciar entre os dois mecanismos, consulte G. O. Spessard e G. L. Miessler, *Organometallic Chemistry*, Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, 1997, pp. 357–369.
61. W. H. Turner, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 2331.
62. E. Fischer, H. Tropsch, *Brennst. Chem.*, **1923**, 4, 276.
63. M. M. Taqui Khan, S. B. Halligudi, S. Shukla, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1988**, 27, 1735 e R. Ziesel, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1992**, 30, 844.
64. J. P. Collins, R. Ruppert, J. P. Sauvage, *Nouv. J. Chim.*, **1985**, 9, 395.

Referências gerais

J. F. Hartwig, *Organotransition Metal Chemistry, From Bonding to Catalysis*, University Science Books, Mill Valley, CA, 2010, fornece uma discussão detalhada, com inúmeras referências, de muitas das reações e processos catalíticos descritos neste capítulo, bem como uma variedade de outros tipos de reações organometálicas. Além de fornecer muitas informações sobre as propriedades estruturais e de ligações dos compostos organometálicos, G. Wilkinson, F. G. A. Stone e E. W. Abel, editors of *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, UK, 1982, e E. W. Abel, F. G. A. Stone e G. Wilkinson, editors of *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Pergamon Press, Oxford, 1995, fornecem as informações mais abrangentes sobre

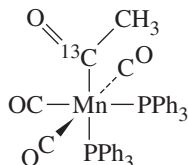
as reações organometálicas, com muitas referências à literatura original. Duas fontes recentes de informações gerais e referências recentes sobre os processos catalíticos são P. W. N. M. van Leeuwen's, *Homogeneous Catalysis: Understanding the Art*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, the Netherlands, 2004, e J. Hagen's *Industrial Catalysis: A Practical Approach*, 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2006. S. T. Oyama and G. A. Somorjai, "Homogeneous, Heterogeneous, and Enzymatic Catalysis" in *J. Chem. Educ.*, **1988**, 65, 765, fornece exemplos dos tipos e quantidades de catalisadores usados em uma variedade de processos industriais. As referências citadas ao final do Capítulo 13 também são úteis em relação a este capítulo.

Problemas

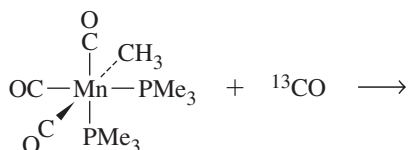
- 14.1** Preveja os produtos contendo metais de transição das seguintes reações:
- $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^- + \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl} \longrightarrow \text{produto inicial} \xrightarrow{-\text{CO}} \text{produto final}$
 - $\text{trans-Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2 + \text{CH}_3\text{I} \longrightarrow$
 - $\text{Ir}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl} \xrightarrow{\Delta}$
 - $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CH}_3) + \text{PPh}_3 \longrightarrow$
 - $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3[\text{C}(\text{O})\text{CH}_3] \xrightarrow{\Delta}$
 - $\text{H}_3\text{C}-\text{Mn}(\text{CO})_5 + \text{SO}_2 \longrightarrow (\text{gases não envolvidos})$
- 14.2** Preveja os produtos contendo metais de transição das seguintes reações:
- $\text{H}_3\text{C}-\text{Mn}(\text{CO})_5 + \text{P}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \longrightarrow (\text{gases não envolvidos})$
 - $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^- + (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br} \xrightarrow{\Delta}$
 - $\text{trans-Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2 + \text{H}_2 \longrightarrow$
 - $\text{W}(\text{CO})_6 + \text{C}_6\text{H}_5\text{Li} \longrightarrow$
 - $\text{cis-Re}(\text{CH}_3)(\text{PEt}_3)(\text{CO})_4 + {}^{13}\text{CO} \longrightarrow (\text{mostre todos os produtos esperados, porcentagem de cada})$
 - $\text{fac-Mn}(\text{CO})_3(\text{CH}_3)(\text{PMe}_3)_2 + {}^{13}\text{CO} \longrightarrow (\text{mostre todos os produtos esperados, porcentagem de cada})$
- 14.3** Preveja os produtos contendo metais de transição das seguintes reações:
- $\text{cis-Mn}(\text{CO})_4({}^{13}\text{CO})(\text{COCH}_3) \xrightarrow{\Delta} (\text{mostre todos os produtos esperados, porcentagem de cada})$
 - $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\text{Mn}(\text{CO})_5 \xrightarrow{h\nu} \text{CO} +$
 - $\text{V}(\text{CO})_6 + \text{NO} \longrightarrow$
 - $\text{Cr}(\text{CO})_6 + \text{Na/NH}_3 \longrightarrow$
 - $\text{Fe}(\text{CO})_5 + \text{NaC}_5\text{H}_5 \longrightarrow$
 - $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-} + \text{CH}_3\text{I} \longrightarrow$
 - $\text{H}_3\text{C}-\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3 \xrightarrow{\Delta} \text{CH}_4 +$
- 14.4** O aquecimento de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ com NaH em solução produz **A**, que tem a fórmula empírica $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2\text{Fe}$. **A** reage rapidamente em temperatura ambiente, liberando um gás incolor **B**, formando um sólido roxo-marrom **C** com fórmula empírica $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{Fe}$. O tratamento de **C** com iodo gera um sólido marrom **D** com a fórmula empírica $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{FeI}$, que ao tratamento com TiCl_5H_5 produz um sólido **E** com a fórmula $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Fe}$. **E**, ao aquecimento, libera um gás incolor, deixando um sólido laranja **F** com a fórmula $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Fe}$. Proponha fórmulas estruturais para os compostos de **A** até **F**.
- 14.5** $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$ reage com $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$ produzindo **A**, uma substância monomérica e diamagnética de estequiometria $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{FeO}_2\text{S}$ tendo duas bandas IR fortes em 1980 e 1940 cm^{-1} . O aquecimento de **A** produz **B**, uma substância monomérica e diamagnética tendo bandas IR fortes em 1920 e 1630 cm^{-1} . Identifique **A** e **B**.
- 14.6** A reação de $\text{V}(\text{CO})_5(\text{NO})$ com $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ produz $\text{V}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{OCH}_3)_3](\text{NO})$ que tem a lei de velocidade
- $$\frac{-d[\text{V}(\text{CO})_5(\text{NO})]}{dt} = k_1 [\text{V}(\text{CO})_5(\text{NO})] + k_2 [\text{P}(\text{OCH}_3)_3][\text{V}(\text{CO})_5(\text{NO})]$$
- Sugira um mecanismo para essa reação que seja compatível com a lei de velocidade.
 - Um possível mecanismo compatível com o último termo na velocidade inclui um estado de transição de fórmula $\text{V}(\text{CO})_5[\text{P}(\text{OCH}_3)_3](\text{NO})$. Teria que ser necessariamente uma espécie de 20-elétrons? Explique.
- 14.7** A lei de velocidade para a reação
- $$\text{H}_2 + \text{Co}_2(\text{CO})_8 \longrightarrow 2 \text{HCo}(\text{CO})_4$$
- é
- $$\text{Velocidade} = \frac{k[\text{Co}_2(\text{CO})_8][\text{H}_2]}{[\text{CO}]}$$
- Proponha um mecanismo compatível com essa lei de velocidade.
- 14.8** Qual dos seguintes complexos *trans* você esperaria que reagisse mais rapidamente com CO? Qual você esperaria que reagisse menos rapidamente? Explique suas escolhas resumidamente.
- $$\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2$$
- $$\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)(\text{PBu}_3) \quad (\text{Bu} = n\text{-butil})$$
- $$\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)[\text{P}(\text{OMe})_3]$$
- $$\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)[\text{P}(\text{OPh})_3]$$
- (Veja M. J. Wovkulich, J. D. Atwood, *Organometallics*, **1982**, *1*, 1316.)
- 14.9** As constantes de equilíbrio para a reação de dissociação do ligante $\text{NiL}_4 \rightleftharpoons \text{NiL}_3 + \text{L}$ foram determinadas para uma variedade de fosfinas. (Ver C. A. Tolman, W. C. Seidel, L. W. Gosser, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, *96*, 53.) Para $\text{L} = \text{PMe}_3$, PEt_3 , PMePh_2 e PPh_3 , disponha esses equilíbrios em ordem de amplitudes esperadas para suas constantes de equilíbrio (do maior K para a menor).
- 14.10** Além de ser pioneiro no conceito de ângulo de cone, C. A. Tolman propôs um parâmetro χ (chi) como uma medida do efeito eletrônico da fosfina e ligantes relacionados, com base nos espectros infravermelhos dos complexos contendo esses ligantes (C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, *92*, 2953).
- Qual era a fórmula geral dos complexos usados por Tolman?
 - Como χ era definido?
 - Que tipos de ligantes tinham altos valores de χ ?
 - Até que ponto essa abordagem diferencia entre a natureza doador- σ e aceptor- π dos ligantes estudados?
- 14.11** Os complexos tipo pinça de níquel(II) pincer $[\text{N}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{PR}_2)_2]\text{NiX}$ (**1**: $\text{R} = \text{Ph}$, $\text{X} = \text{H}$; **2**: $\text{R} = \text{Ph}$, $\text{X} = \text{Me}$) sofrem diferentes reações com CO com base nos grupos R e X, mas os braços fosfina continuam fixados ao centro Ni. (Ver L.-C. Liang, Y.-T. Hung, Y.-L. Huang, P.-Y. Lee, W.-C. Chen, *Organometallics*, **2012**, *31*, 700 para detalhes estruturais desses complexos.)
- Quando $\text{R} = \text{Ph}$ e $\text{X} = \text{H}$, a adição de CO resulta no desaparecimento de uma ressonância RMN ^1H em -18 ppm , com o novo sinal correspondente (que também integra-sr a um H) a $8,61\text{ ppm}$. Duas bandas de estiramento $\nu(\text{CO})$ aparecem no espectro IR em 1993 e 1924 cm^{-1} . Proponha uma estrutura para esse produto e um mecanismo para sua formação.
 - Quando $\text{R} = \text{Ph}$ e $\text{X} = \text{Me}$, a adição de CO resulta no aparecimento de um intermediário com uma banda infravermelha $\nu(\text{CO})$ único em 1621 cm^{-1} . Este intermediário posteriormente fornece outro complexo de níquel com três bandas infravermelhas $\nu(\text{CO})$ (2002, 1943, 1695 cm^{-1}). Proponha as estruturas do intermediário e do produto final, e os mecanismos de reação envolvidos nessas reações.
 - Por que as reações desenvolvem-se de forma diferente quando $\text{X} = \text{H}$ ou $\text{X} = \text{Me}$?
- 14.12** O ligante *N,N*-dibenzilciclâm apoia a existência de uma nova reação de dupla-ciclometalação de zircônio(IV) ($\text{R} = \text{t-Bu}$, Me , CH_2Ph) na presença de H_2 4 atm conforme mostrado no Esquema 1 de R. F. Munhá, J. Ballmann, L. F. Veiros, B. O. Patrick, M. D. Fryzuk, *Organometallics*, **2012**, *31*, 4937.

- a. Proponha um mecanismo para essa reação, que se desenvolva mais lentamente para $R=CH_2Ph$, que seja compatível com o fato de a velocidade ser independente da pressão de H_2 .
- b. Explique o raciocínio usado para sua escolha. Por que a reação seria mais lenta com $R=CH_2Ph$?

14.13 O complexo mostrado abaixo perde o monóxido de carbono ao aquecimento. Você espera que o monóxido de carbono seja ^{12}CO , ^{13}CO ou uma mistura de ambos? Por quê?



14.14 a. Preveja os produtos da reação a seguir, mostrando claramente a estrutura de cada um:



- b. Cada produto desta reação tem uma nova banda bastante forte de IV, que é distintamente diferente em energia das bandas nos reagentes. Justifique essa banda e preveja a sua localização aproximada (em cm^{-1}) no espectro IV.

14.15 Proponha fórmulas estruturais para os compostos de **A** até **D**.



$$\nu_{CO} = 1961, 1942, 1790 \text{ cm}^{-1} \text{ para } (\eta^5-C_5H_5)_2Fe_2(CO)_4$$

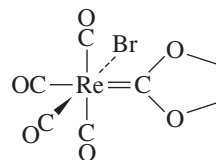
A tem bandas IV fortes em 1830 e 1880 cm^{-1} ; **C** tem um espectro de RMN 1H consistindo de dois singletos de intensidade relativa 1:5 em aproximadamente $\delta - 12$ ppm e $\delta 5$ ppm, respectivamente. (Dica: os hidretos metálicos frequentemente têm prótons com deslocamentos químicos negativos.)

14.16 $Re(CO)_5Br$ reage com o íon $Br-CH_2CH_2-O^-$ produzindo o composto **Y** + Br^- .

- a. Qual é o sítio mais provável do ataque deste íon em $Re(CO)_5Br$? (Dica: considerar a dureza (ver Capítulo 6) da base de Lewis.)
- b. Usando as seguintes informações, proponha uma fórmula estrutural de **Y** e justifique cada uma das seguintes afirmações: **Y** obedece à regra dos 18 elétrons. Nenhum gás é produzido na reação. A RMN ^{13}C indica que existem cinco ambientes magnéticos distintos para o carbono em **Y**. A adição de uma solução de Ag^+ à solução de **Y** produz um precipitado branco. (Ver Singh MM, Angelici R. J. *Inorg. Chem.* 1984, 23, 2699.)

14.17 O que é um ligante *nitrênio*? Como ele se compara ao carbeno *N*-heterocíclico? Qual desses tipos de ligantes é visto como um doador- σ mais potente, e que evidências experimentais apoiam essa visão? Que papel os ligantes de pinça desempenham nos complexos nitrênio? (Ver Y. Tulchinsky, M. A. Iron, M. Botoshansky, M. Gandelman, *Nature Chem.*, 2011, 3, 525.)

14.18 O complexo carbeno **I** mostrado abaixo sofre as seguintes reações. Proponha fórmulas estruturais para os produtos da reação.



- a. Quando uma solução de tolueno contendo **I** e excesso de tri-fenilfosfina é aquecida ao refluxo, o composto **II** é formado primeiro e então o composto **III**. **II** tem infravermelhas bandas em 2038, 1958 e 1906 cm^{-1} e **III** em 1944 e 1860 cm^{-1} . Os valores δ pelos dados RMN 1H (área relativa) são os seguintes:

II: 7,62; 7,41 multipletos (15)
4,19 multipletos (4)

III: 7,70; 7,32 multipletos (15)
3,39 singletos (2)

- b. Quando uma solução de **I** em tolueno é aquecida ao refluxo com 1,1-bis(difenilfosfino) metano, um produto incolor **IV** é formado com as seguintes propriedades: IV: 2036, 1959, 1914 cm^{-1} . A análise elementar (precisão até <0,3%): 35,87% C; 2,73% H
- c. **I** reage rapidamente com o íon dimetilditiocarbamato $S_2CN(CH_3)_2^-$ em solução para formar $Re(CO)_5Br + V$, um produto que não contém um átomo de metal. Este produto não tem bandas infravermelhas entre 1700 e 2300 cm^{-1} . No entanto, ele mostra bandas moderadamente intensas em 977 e 1500 cm^{-1} . O espectro 1H RMN de **V** mostra bandas em δ 3,91 (tripletos), 3,60 (tripletos), 3,57 (singletos) e 3,41 (singletos). (Veja G. L. Miessler, S. Kim, R. A. Jacobson, R. J. Angelici, *Inorg. Chem.*, 1987, 26, 1690.)

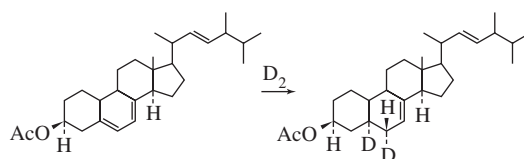
14.19 O complexo **I** no problema anterior pode ser sintetizado a partir de $Re(CO)_5Br$ e 2-bromoetanol em solução de óxido de etileno com NaBr sólido presente. Sugira um mecanismo para a formação do ligante carbeno.

14.20 $BrCH_2CH_2CH_2Mn(CO)_5$ é formado pela reação de $[Mn(CO)_5]^-$ com 1,3-dibromopropano. No entanto, a reação não para aí. O produto reage com $[Mn(CO)_5]^-$ adicional para produzir um complexo carbeno. Proponha uma estrutura para este complexo e sugira um mecanismo para a sua formação.

14.21 Uma carbonil metal acila ($R-C(=O)M(CO)_x$) é em geral mais fácil de protonar do que uma carbonila metálica ou uma cetona orgânica, como a acetona. Sugira uma explicação.

14.22 Mostre como os complexos de metais de transição poderiam ser usados para efetuar as seguintes sínteses:

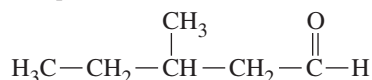
- a. Acetaldeído a partir de etileno
- b. $CH_3CH_2COOCH_3$ a partir de CH_3CH_2Cl
- c. $CH_3CH_2CH_2CH_2CHO$ a partir de $CH_3CH_2CH=CH_2$
- d. $PhCH_2CH_2CH_2CHO$ a partir de um alceno (Ph =fenila)
- e.



- f. $C_6D_5CH_3$ a partir de tolueno, $C_6H_5CH_3$.

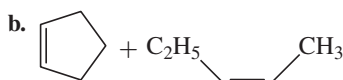
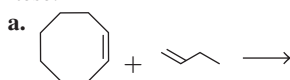
14.23 O complexo $\text{Rh}(\text{H})(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ pode ser usado na síntese catalítica de *n*-pentanal a partir de um alceno tendo um carbono a menos. Proponha um mecanismo para este processo. Dê uma designação apropriada para cada tipo de passo de reação (como por exemplo adição oxidativa ou migração da alquila) e identifique a espécie catalítica.

14.24 É possível sintetizar o seguinte aldeído a partir de um alceno com 5 carbonos apropriado usando um catalisador de metal de transição adequado:



Mostre como esta síntese poderia ser efetuada cataliticamente. Identifique a espécie catalítica.

14.25 Preveja os produtos, se os seguintes compostos sofrem metátese:



c. 1-buteno + 2-buteno

d. 1,7-octadieno

14.26 O complexo $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ [**M** = metal de transição da terceira fileira] pode catalisar ROMP de 1-metilciclobuteno. Identifique **M**, mostre os passos iniciais neste processo e identifique claramente a estrutura do polímero.

14.27 Um dos experimentos clássicos no desenvolvimento da metátese da olefina foi a metátese de “duplo cruzamento” na qual uma mistura de cicloocteno, 2-buteno e 4-octeno passa por metátese

- Quais produtos seriam esperados dessa metátese?
- Como a formação destes produtos diferiria nos mecanismos emparelhados e não emparelhados? (Veja T. J. Katz, J. McGinness, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 1592.)

14.28 O complexo $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$ reage com o borano altamente eletrofílico $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ para formar um produto tendo estequiometria $(\text{CH}_2)[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_2[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}]$, e o produto é um exemplo raro de carbono pentacoordenado.

- Sugira uma estrutura para este produto.
- Um isômero deste produto, $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrH}]^+ [\text{CH}_2\{\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2(\mu\text{-H})]^-$, foi proposto como um potencial catalisador de Ziegler-Natta. Sugira um mecanismo pelo qual este isômero pode servir como tal catalisador.

(ver R. E. von H. Spence, D. J. Parks, W. E. Piers, M. MacDonald, M. J. Zaworotko, S. J. Rettig, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1995**, 34, 1230.)

14.29 Complexos de nitreto de tungstênio terminal contendo ligações $\text{W}\equiv\text{N}$ foram relatados como catalisadores da metátese cruzada nitrila-alcino (NACM) através de um mecanismo que tem paralelos com o mecanismo não emparelhado para a metátese da olefina (A. M. Geyer, E. S. Weidner, J. B. Gary, R. L. Gdula, N. C. Kuhlmann, M. J. A. Johnson, B. D. Dunietz, J. W. Kampf, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 8984). Quando *p*-metoxibenzonitrila e 3-hexina misturavam-se na presença do candidato a catalisador $\text{N}\equiv\text{W}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{Me})_3(\text{DME})$, observaram-se dois produtos principais atribuíveis à metátese.

- Resuma o mecanismo NACM, conforme descrito na referência.
- Justifique a formação dos dois produtos e sugira qual foi formado primeiro.

14.30 Em baixa temperatura e pressão, uma reação de fase gasosa pode ocorrer entre o tolueno e os átomos de ferro. O produto, um composto sanduíche bastante instável, reage com o etileno para produzir um composto **X**. O composto **X** decompõe-se em temperatura ambiente liberando etileno. A -20°C reage com $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ produzindo $\text{Fe}(\text{tolueno})[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]_2$. Sugira uma estrutura para o composto **X**. (ver U. Zenneck, W. Frank, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1986**, 25, 831.)

14.31 A reação de $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ com tri-*o*-tolilfosfina em etanol a 25°C produz um complexo azul esverdeado **I** ($\text{C}_{42}\text{H}_{42}\text{P}_2\text{Cl}_2\text{Rh}$) que tem $\nu(\text{Rh}-\text{Cl})$ a 351 cm^{-1} e $\mu_{\text{eff}}=2,3\text{ BM}$. A uma temperatura mais elevada, um complexo amarelo **II** diamagnético que tem uma relação 1:1 de Rh:Cl é formado com uma banda intensa próxima de 920 cm^{-1} . A adição de NaSCN a **II** substitui Cl por SCN dando um produto **III**, com o seguinte espectro de ^1H RMN:

Deslocamento químico	Área relativa	Tipo
6,9–7,5	12	Aromático
3,50	1	Duplete de 1:2:1 tripletos
2,84	3	Singlete
2,40	3	Singlete

O tratamento de **II** com NaCN produz um ligante fosfina **IV** com a fórmula empírica de $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{P}$ e um peso molecular de 604. **IV** tem uma banda de absorção em 965 cm^{-1} e o seguinte espectro ^1H RMN:

Deslocamento químico	Área relativa	Tipo
7,64	1	Singlete
6,9–7,5	12	Aromático
2,37	6	Singlete

Determine as fórmulas estruturais de compostos **I** até **IV** e justifique com o máximo de dados possível. (Ver M. A. Bennett, P. A. Longstaff, *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, 91, 6266.)

14.32 A metátese de fechamento de anel (RCM) não está restrita aos alcenos. Reações semelhantes também são conhecidas para os alcinos. O complexo alquilidina de tungstênio $\text{W}(\equiv\text{CCMe}_3)(\text{OCMe}_3)_3$ tem sido usado para catalisar tais reações. Preveja as estruturas dos produtos cíclicos por metátese de

- $[\text{MeC}\equiv(\text{CH}_2)_2\text{OOC}(\text{CH}_2)]_2$
- $\text{MeC}\equiv(\text{CH}_2)_8\text{COO}(\text{CH}_2)_9\text{C}\equiv\text{CMe}$

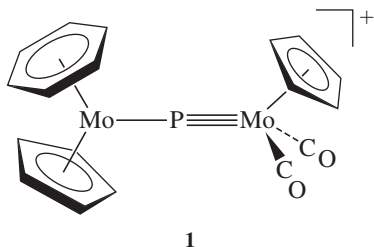
(ver A. Fürstner, G. Seidel, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1998**, 37, 1734.)

14.33 Mais de duas décadas se passaram entre o desenvolvimento de um processo catalítico homogêneo para a produção de ácido acético no final da década de 1960 e o surgimento de evidências experimentais convincentes para o intermediário principal $[\text{CH}_3\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_3]^-$ (Figura 14.20). Descreva as evidências apresentadas por este intermediário. (A. Haynes, B. E. Mann, D. J. Gulliver, G. E. Morris, P. M. Maitlis, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 8567.)

14.34 O composto $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{I}_2$ reage com cianeto em solução de metanol para formar o complexo **A**, que tem bandas IV intensas

em 2096 e 2121 cm^{-1} e bandas menos intensas em 2162 e 2140 cm^{-1} . A reação de **A** com cianeto adicional produz **B**. O íon **B** também tem dois pares de bandas infravermelhas, um par mais intenso em 1967 e 2022 cm^{-1} e um par menos intenso em 2080 e 2106 cm^{-1} . Nem **A** nem **B** contém iodo. Proponha as estruturas de **A** e **B**. (Ver J. Jiang, S. A. Koch, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 158.)

- 14.35** O cátion **1** reage com o íon $\text{HB}(\text{sec-C}_4\text{H}_9)_3^-$, uma fonte potencial de hidreto, para formar **2**. Os dados a seguir são relatados por **2**:



IV: bandas fortes em 1920, 1857 cm^{-1} .

^1H RMN: deslocamento químico (área relativa):

5,46 (2)

5,28 (5)

5,15 (3)

4,22 (2)

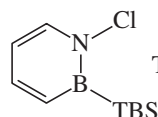
1,31 (27)

Além disso, acredita-se que um pequeno pico seja escondido sob outros picos.

^{13}C RMN: ressonância em 236,9 ppm, sete picos adicionais e clusters de picos entre 32,4 e 115,7 ppm. Proponha uma estrutura para **2** e justifique o máximo possível os dados experimentais.

(Ver I. Amor, D. García-Vivó, M. E. García, M. A. Ruiz, D. Sáez, H. Hamidov, J. C. Jeffery, *Organometallics*, **2007**, 26, 466.)

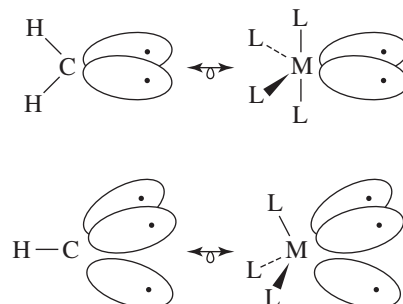
- 14.36** Às vezes um complexo organometálico pode agir como o intermediário na síntese de compostos orgânicos. O composto heterocíclico (TBS), mostrado abaixo, reagiu com $\text{LiBH}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ para formar **X**, um anel sem halogênio. Quando **X** foi tratado com $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3$, seguido da reação com $\text{HF} \cdot \text{piridina}$, formou-se o complexo de metal de transição **Y**, que tinha fortes absorções em 1.898 e 1.975 cm^{-1} . A adição de trifenilfosfina produziu um novo complexo de metal de transição mais o anel heterocíclico **Z**. O espectro NMR ^1H de **Z** mostrou quatro picos únicos de igual intensidade entre δ 6,4 e 7,8 ppm, um quarteto em 4,9 ppm e um tripleto em 8,44 ppm. Proponha estruturas para **X**, **Y** e **Z**. (Ver A. J. V. Marwitz, M. H. Matus, L. N. Zakharov, D. A. Dixon, S-H. Liu, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2009**, 48, 973.)



TBS = *tert*-butildimetilsilililamina

- 14.37** Quando o hexaiodobenzeno, C_6I_6 , reage com diferrocenilzinco, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{FeC}_5\text{H}_4]_2\text{Zn}$, um dos produtos tem uma proporção C para átomo de Fe exatamente 10% maior que no ferroceno e uma proporção H para átomo de Fe 10% menor do que no ferroceno. O produto não contém elementos que não sejam os que ocorrem no ferroceno. Sugira uma estrutura para este produto. (Ver Y. Yu, A. D. Bond, P. W. Leonard, U. J. Lorenz, T. V. Timofeeva, K. P. C. Vollhardt, G. D. Whitener, A. A. Yakovenko, *Chem. Commun.*, **2006**, 2572.)

Comparação entre o grupo dos elementos representativos e a química organometálica



É comum tratar a química orgânica e inorgânica como tópicos separados e, dentro da química inorgânica, considerar separadamente a química dos compostos do grupo dos elementos representativos e dos compostos organometálicos, como geralmente foi feito até agora neste texto. No entanto, podemos fazer reflexões valiosas traçando paralelos entre essas diferentes classificações de compostos. Esse exame leva a uma compreensão mais aprofundada dos compostos comparados e pode sugerir novas reações ou compostos químicos. O objetivo deste capítulo é considerar várias destas comparações, especialmente entre o grupo dos elementos representativos e os compostos organometálicos.

15.1 O grupo dos elementos representativos em comparação com os complexos binários carbonila

As comparações dentro da química do grupo dos elementos representativos já foram discutidas em capítulos anteriores. Elas incluíram as semelhanças e as diferenças entre a borazina e o benzeno, a instabilidade relativa dos silanos em comparação aos alcanos e as diferenças na ligação em espécies diatômicas heteronucleares e homonucleares, tais como o isoeletrônicos N_2 e CO . Em geral, esses paralelos centraram-se em torno das espécies isoeletrônicas. Semelhanças também ocorrem entre o grupo dos elementos representativos e as espécies de metais de transição que são eletronicamente equivalentes, espécies que exigem o mesmo número de elétrons para alcançar uma configuração de valência preenchida.¹ Por exemplo, um átomo de halogênio, que falta um elétron na camada de valência para atingir o octeto, pode ser considerado eletronicamente equivalente a $Mn(CO)_5$, uma espécie de 17 elétrons com um elétron a menos que uma configuração de 18 elétrons. Nesta seção, vamos discutir resumidamente alguns paralelos entre átomos e íons do grupo dos elementos representativos e os complexos carbonila binários eletronicamente equivalentes.

Muito da química dos elementos representativos e das espécies de carbonila metálica pode ser racionalizado a partir da maneira como essas espécies podem obter configurações de subnível fechado (octeto ou 18 elétrons). Esses métodos para alcançar configurações mais estáveis serão ilustrados para as seguintes espécies eletronicamente equivalentes:

Elétrons faltando para um subnível preenchido	Exemplos de espécies eletronicamente equivalentes	
	Elementos representativos	Carbonila metálica
1	Cl, Br, I	$Mn(CO)_5$, $Co(CO)_4$
2	S	$Fe(CO)_4$, $Os(CO)_4$
3	P	$Co(CO)_3$, $Ir(CO)_3$

Os átomos de halogênio, com um elétron a menos de um octeto da camada de valência, apresentam semelhanças químicas com as espécies organometálicas com 17 elétrons. Algumas das semelhanças mais marcantes são os paralelos entre os átomos de halogênio e $Co(CO)_4$ (Tabela 15.1).

Ambos podem chegar à configuração eletrônica do subnível preenchido adquirindo um elétron ou por dimerização. Os dímeros neutros podem ser adicionados por intermédio de múltiplas ligações carbono-carbono e sofrem desproporcionamento por bases de Lewis. Os ânions de ambas as espécies eletronicamente equivalentes têm uma carga 1– e podem se combinar com H^+ para formar ácidos. Tanto HX ($X = Cl, Br$ ou I) quanto $HCo(CO)_4$ são ácidos fortes em solução aquosa. Ambos os tipos de ânions formam precipitados com os íons de metal pesado, tais como Ag^+ em solução aquosa. As comparações entre os átomos de halogênio com 7 elétrons e as espécies de carbonila binária com 17 elétrons são suficientemente fortes para justificar a extensão do rótulo de **pseudo-halogênios** para essas carbonilas.

Da mesma forma, espécies do grupo dos elementos representativos com 6 elétrons apresentam semelhanças químicas com espécies organometálicas de 16 elétrons. Quanto aos halogênios e complexos organometálicos de 17 elétrons, muitas dessas semelhanças podem ser contabilizadas com base nas maneiras pelas quais a espécie pode adquirir ou compartilhar elétrons para atingir configurações de subnível preenchido. Algumas semelhanças entre o enxofre e o $Fe(CO)_4$ eletronicamente equivalente estão listadas na **Tabela 15.2**.

O conceito de grupos eletronicamente equivalentes pode ser estendido para os elementos do grupo representativos com 5 elétrons (Grupo 15) e para as espécies organometálicas com 15 elétrons. Por exemplo, o fósforo e $Ir(CO)_3$ formam tetrâmeros tetraédricos (**Figura 15.1**). O $Co(CO)_3$ de 15 elétrons, que é isoeletrônico com $Ir(CO)_3$, pode substituir um ou mais átomos de fósforo no P_4 tetraédrico, como também é mostrado nessa figura.

As comparações entre o grupo dos elementos representativos eletronicamente equivalentes e as espécies organometálicas resumem uma quantidade considerável de sua química. No entanto, as limitações destas comparações também devem ser reconhecidas. Por exemplo, os compostos de grupo dos elementos representativos, tendo subníveis expandidos (átomos centrais excedendo uma contagem de 8 elétrons) podem não ter análogos organometálicos. Os análogos organometálicos de IF_7 e XeF_4 não são conhecidos.

TABELA 15.1 Paralelos entre Cl e $Co(CO)_4$

Característica	Exemplos	Exemplos
Íon de carga 1–	Cl^-	$[Co(CO)_4]^-$
Espécie dimérica neutra	Cl_2	$[Co(CO)_4]_2$
Ácido hidroalcoico	HCl (ácido forte em solução aquosa)	$HCo(CO)_4$ (ácido forte em solução aquosa) ^a
Formação de compostos inter-halogênios	$Br_2 + Cl_2 \rightleftharpoons 2 BrCl$	$I_2 + [Co(CO)_4]_2 \longrightarrow 2 ICo(CO)_4$
Formação de sais de metais pesados, de baixa solubilidade em água	$AgCl$	$AgCo(CO)_4$
Adição de espécies insaturadas	$Cl_2 + H_2C=CH_2 \longrightarrow$ $\begin{array}{c} Cl & Cl \\ & \\ H-C & -C-H \\ & \\ H & H \end{array}$	$[Co(CO)_4]_2 + F_2C=CF_2 \longrightarrow$ $(CO)_4Co-\begin{array}{c} F & F \\ & \\ C & -C \\ & \\ F & F \end{array}-Co(CO)_4$
Desproporcionamento por bases de Lewis	$Cl_2 + N(CH_3)_3 \longrightarrow [ClN(CH_3)_3]Cl$	$[Co(CO)_4]_2 + C_5H_{10}NH \longrightarrow [(CO)_4Co(HNC_5H_{10})][Co(CO)_4]$ Piperidina

^a Entretanto, $HCo(CO)_4$ é apenas ligeiramente solúvel em água.

TABELA 15.2 Paralelos entre enxofre e $\text{Fe}(\text{CO})_4$

Característica	Exemplos	
Íon de carga 2–	S^{2-}	$[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$
Composto neutro	S_8	$\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, $[\text{Fe}(\text{CO})_4]_3$
Hidreto	H_2S : $pK_1 = 7,24$ $pK_2 = 14,92^a$	$\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$: $pK_1 = 4,44^a$ $pK_2 = 14$
Aduto fosfina	Ph_3PS	$\text{Ph}_3\text{PFe}(\text{CO})_4$
Compostos poliméricos de mercúrio		
Composto com etileno	 Sulfeto do etileno	 complexo π

^a Valores de pK em solução aquosa a 25 °C.

Os complexos organometálicos de ligantes significativamente mais fracos do que o CO na série espectroquímica não podem seguir a regra dos 18 elétrons e podem se comportar de forma bastante diferente das espécies do grupo dos elementos representativos, eletronicamente equivalentes. Além disso, a reação na química de compostos organometálicos pode ser muito diferente da dos compostos do grupo dos elementos representativos. Por exemplo, a perda de ligantes como CO é muito mais comum na química dos organometálicos do que as dissociações de ligantes na química do grupo dos elementos representativos. Portanto, como em qualquer esquema baseado em uma estrutura tão simples quanto a contagem de elétrons, o conceito de grupos eletronicamente equivalentes tem suas limitações. Contudo, serve como pano de fundo valioso para uma maneira versátil de procurar paralelos entre a química do grupo dos elementos representativos e a química dos organometálicos: o conceito de grupos isolobais.

15.2 A analogia isolobal

Uma importante contribuição para o entendimento das comparações entre a química orgânica e a inorgânica foi o conceito dos fragmentos moleculares isolobais, descrito elaboradamente por Roald Hoffmann, em seu discurso de recebimento do Nobel de 1981. Hoffmann² definiu que os fragmentos moleculares seriam isolobares

se o número, as propriedades de simetria, aproximasse a energia e a forma dos orbitais de fronteira e o número de elétrons neles fosse semelhante – não idêntico, mas semelhante.

Para ilustrar essa definição, compararemos os fragmentos de metano com os fragmentos de um complexo de metal de transição octaédrico, ML_6 . Para simplificar, vamos considerar apenas a ligação σ entre o metal e os ligantes.¹ Os fragmentos a serem discutidos encontram-se na **Figura 15.2**.

Os compostos de origem tem configuração eletrônica da camada de valência preenchida, um octeto para CH_4 e 18 elétrons para ML_6 ($\text{Cr}(\text{CO})_6$ é um exemplo de tal composto ML_6). Dentro do modelo de hibridização, o metano usa orbitais híbridos sp^3 na ligação, com 8 elétrons ocupando pares ligantes formados a partir de interações entre os orbitais híbridos e orbitais 1s no hidrogênio. O metal em ML_6 usa híbridos d^2sp^3 na ligação com os ligantes (o d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$ contribuem para estes híbridos para interações σ), com 12 elétrons ocupando orbitais ligantes e 6 elétrons essencialmente não ligantes ocupando orbitais d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} .

¹ O modelo pode ser refinado ainda mais para incluir interações π entre os orbitais d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} com ligantes tendo orbitais aceptores e/ou doadores adequados.

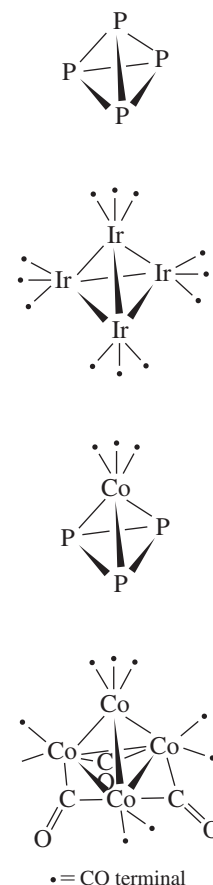
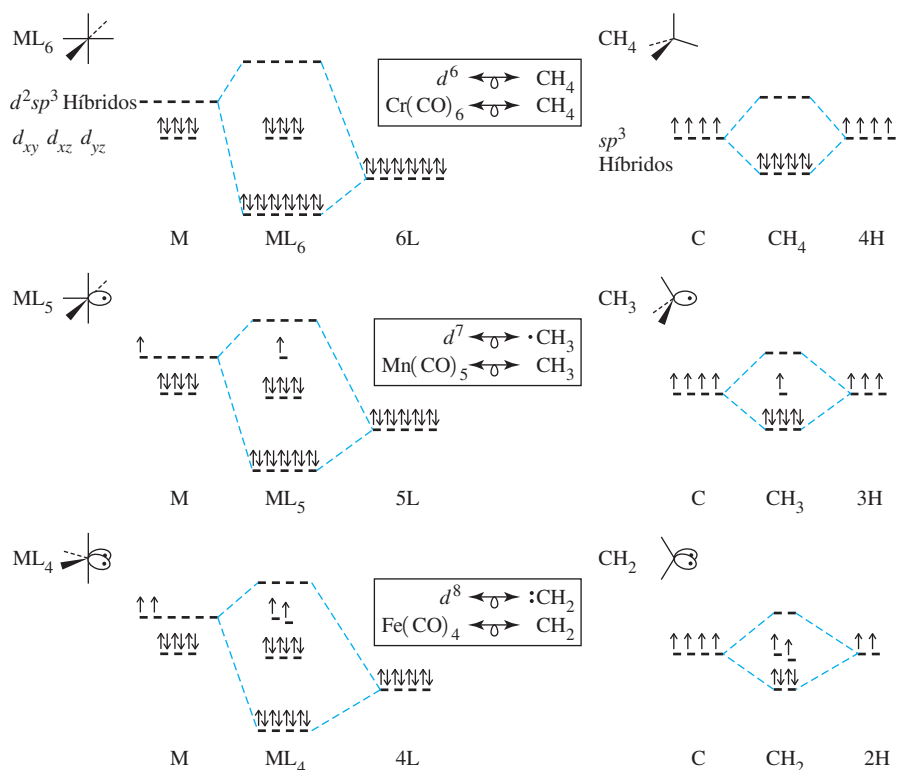


FIGURA 15.1 P_4 , $[\text{Ir}(\text{CO})_3]_4^+$, $\text{P}_3[\text{Co}(\text{CO})_3]$ e $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$.

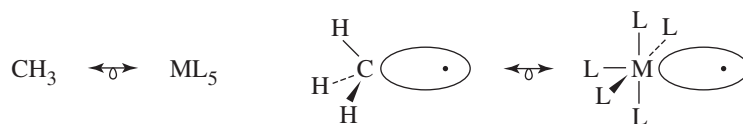
FIGURA 15.2 Orbitais de fragmentos octaédricos e tetraédricos.



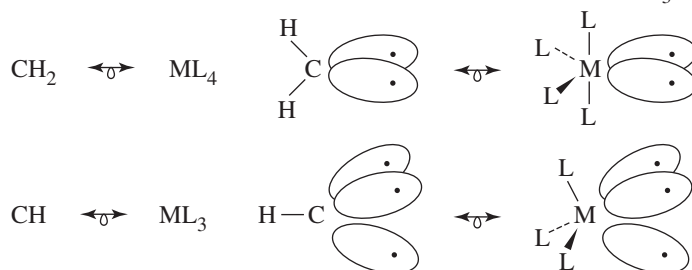
Os fragmentos moleculares contendo menos ligantes do que os poliedros de origem, agora podem ser descritos. Para efeitos da analogia, consideraremos que esses fragmentos preservam a geometria dos ligantes remanescentes.

No fragmento CH_3 de 7 elétrons, três dos orbitais sp^3 do carbono estão envolvidos na ligação σ com os hidrogênios. O quarto híbrido é ocupado isoladamente e em uma energia mais alta do que pares ligantes σ de CH_3 (Figura 15.2). Esta situação é semelhante ao fragmento $Mn(CO)_5$ de 17 elétrons. As interações σ entre os ligantes e Mn neste fragmento podem ser consideradas como envolvendo cinco orbitais híbridos d^2sp^3 do metal. O sexto híbrido é ocupado isoladamente e em uma energia mais alta do que os cinco orbitais ligantes σ .

Como mostrado na Figura 15.2, cada um desses fragmentos tem um único elétron em um orbital híbrido no sítio vacante do poliedro de origem. Esses orbitais são suficientemente semelhantes para se enquadrarem na definição de isolobar de Hoffmann. Usando o símbolo $\leftarrow \sigma \rightarrow$ de Hoffmann para designar os grupos como isolobares, podemos escrever



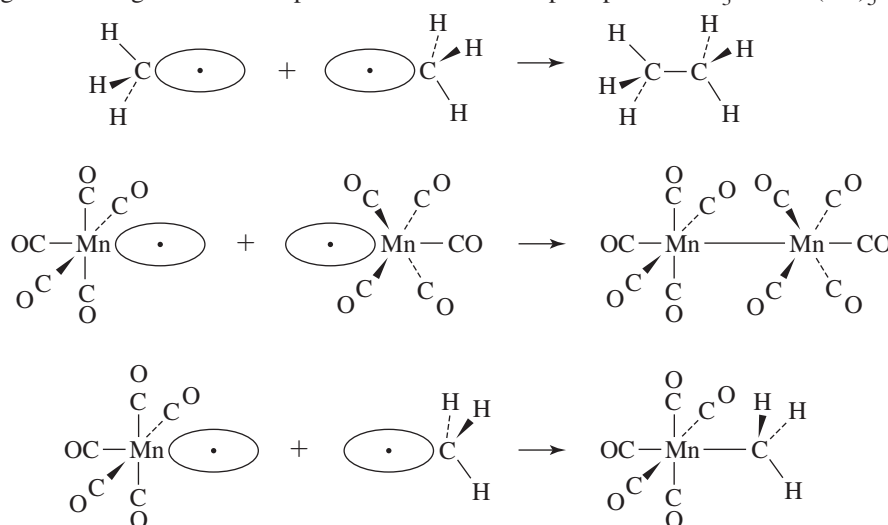
Da mesma forma, CH_2 de 6 elétrons e ML_4 de 16 elétrons são isolobares. Esses fragmentos têm 2 elétrons a menos do que um octeto de subnível preenchido ou configuração de 18 elétrons, então eles são eletronicamente equivalentes. Cada um tem dois orbitais híbridos isoladamente ocupados nos sítios que, caso contrário, seriam vacantes. A ausência de um terceiro ligante similarmente dá um par de fragmentos isolobares, CH com 5 elétrons e ML_3 com 15 elétrons.



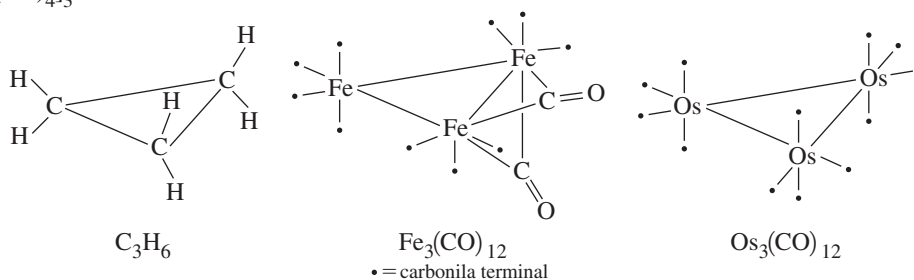
Para resumir,

	Orgânico	Inorgânico	Exemplo de organometálico	Vértices faltando no poliedro principal	Elétrons faltando para um subnível preenchido
Origem	CH₄	ML₆	Cr(CO)₆	0	0
Fragmentos	CH ₃	ML ₅	Mn(CO) ₅	1	1
	CH ₂	ML ₄	Fe(CO) ₄	2	2
	CH	ML ₃	Co(CO) ₃	3	3

Esses fragmentos podem ser combinados em moléculas. Dois fragmentos de CH₃ formam etano, e dois fragmentos de Mn(CO)₅ formam (OC)₅Mn—Mn(CO)₅. Além disso, esses fragmentos orgânicos e organometálicos podem ser combinados para produzir H₃C—Mn(CO)₅.



Os paralelos orgânicos e organometálicos não são sempre assim completos. Por exemplo, embora dois fragmentos de CH₂ de 6 elétrons formem o etileno, H₂C=CH₂, o dímero neutro do Fe(CO)₄ isolobar é conhecido apenas como uma espécie transitória, obtida fotoquimicamente³ a partir de Fe₂(CO)₉.^{II} No entanto, tanto CH₂ quanto Fe(CO)₄ formam anéis de três membros, ciclopropano e Fe₃(CO)₁₂. Embora o ciclopropano seja um trímero de três fragmentos de CH₂, Fe₃(CO)₁₂ tem duas pontes carbonilas e, portanto, não é um trímero perfeito de Fe(CO)₄. O isoeletrônico Os₃(CO)₁₂, por outro lado, é uma combinação trimérica de três fragmentos de Os(CO)₄, que são isolobares com Fe(CO)₄ e CH₂ e podem ser corretamente descritos como [Os(CO)₄]₃.



As espécies isolobares Ir(CO)₃, Co(CO)₃, CR (R = H, alquila, arila) e P também podem ser combinadas de várias maneiras diferentes. Como mencionado anteriormente (Figura 15.1), Ir(CO)₃, um fragmento de 15 elétrons, forma [Ir(CO)₃]₄, que tem simetria T_d (Figura 15.1). O

^{II} É interessante que o diânion [Fe₂(CO)₈]²⁻ seja conhecido. Ele possui dois centros de Fe trigonais bipiramidais e uma ligação simples entre os átomos de ferro (J. M. Cassidy, K. H. Whitmire, G. J. Long, *J. Organomet. Chem.*, **1992**, 427, 355). As ligações metal-metal são discutidas na Seção 15.3).

complexo isoeletrônico $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ tem uma matriz quase tetraédrica de átomos de cobalto, mas tem três pontes carbonilas e assim, simetria C_{3v} (Figura 15.1). Também são conhecidos compostos que têm uma estrutura tetraédrica central, com um ou mais fragmentos $\text{Co}(\text{CO})_3$ substituídos pelo fragmento isolobar CR, conforme mostrado na Figura 15.3. Isso é semelhante à substituição de átomos de fósforo no tetraedro P_4 por fragmentos de $\text{Co}(\text{CO})_3$; P é isolobar com CR.

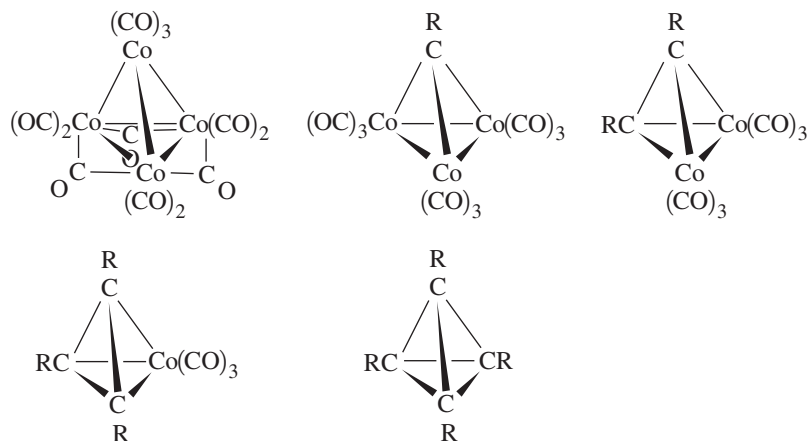
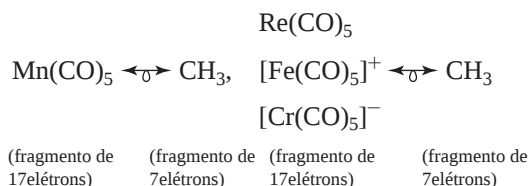


FIGURA 15.3 Estruturas resultantes das combinações de $\text{Co}(\text{CO})_3$ e CR isolobares ($\text{R}=\text{CH}_3$).

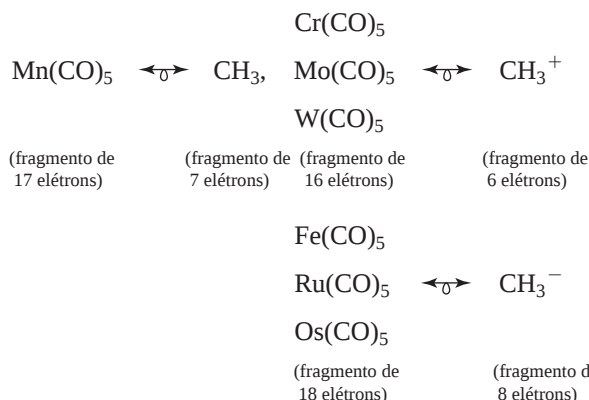
15.2.1 Extensões da analogia

O conceito de fragmento isolobar pode ser estendido para incluir espécies carregadas, ligantes diferentes de CO e fragmentos organometálicos que não se baseiam na geometria octaédrica. Algumas maneiras de estender os paralelos dos isolobares são resumidas a seguir:

1. A definição de isolobar pode ser ampliada para fragmentos isoeletrônicos com o mesmo número de coordenação. Por exemplo, uma vez que



2. Ganho ou perda de elétrons de dois fragmentos isolobares produz fragmentos isolobares. Por exemplo, uma vez que



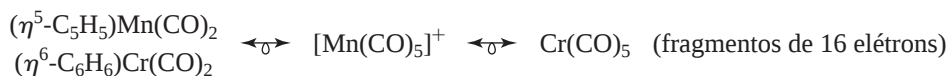
Todos esses exemplos são de um ligante a menos do que o complexo de origem. Por exemplo, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ é isolobar com CH_3^- , porque ambos têm subníveis preenchidos de elétrons e ambos tem um vértice a menos do que o poliedro de origem. Por outro lado, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ e CH_4 não são isolobares. Ambos têm subníveis eletrônicos preenchidos (18 e 8 elétrons, respectivamente),

mas CH_4 tem todos os vértices do tetraedro ocupados, enquanto o fragmento $\text{Fe}(\text{CO})_5$ tem um vértice vacante com base no octaedro de origem.^{III}

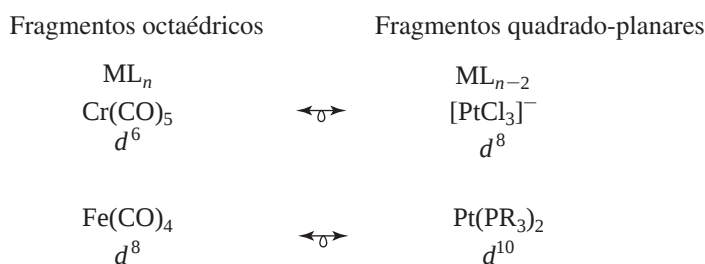
3. Outros doadores de 2 elétrons são tratados da mesma forma que CO :^{IV}



4. Considera-se que os ligantes $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ e $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ ocupem três sítios de coordenação e sejam doadores de 6 elétrons:^V

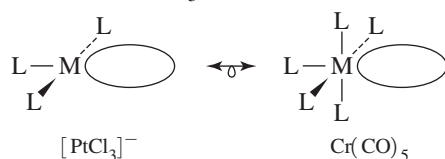


5. Os fragmentos octaédricos de fórmula ML_n (onde M tem uma configuração d_x) são isolobares com fragmentos quadrado-planares de fórmula ML_{n-2} (onde M tem uma configuração d^{x+2} e L é um doador de 2 elétrons):



A quinta dessas extensões de analogia isolobar é sofisticada e merece mais explicação. Vamos considerar dois exemplos, o paralelismo entre os fragmentos $d^6 \text{ML}_5$ (octaédrico) e $d^8 \text{ML}_3$ (quadrado planar) e os paralelos entre os fragmentos $d^8 \text{ML}_4$ (octaédrico) e $d^{10} \text{ML}_2$ (quadrado planar). Os fragmentos ML_3 e ML_2 , de uma estrutura de origem quadrado-planar são mostrados na **Figura 15.4**, com orbitais híbridos dsp^2 utilizados para a formação da ligação. Os fragmentos de uma molécula ML_4 quadrado planar são comparados com os fragmentos de uma molécula ML_6 octaédrica (Figura 15.2).

Um fragmento $d^8 \text{ML}_3$ quadrado-planar, como $[\text{PtCl}_3]^-$, tem um lóbulo vacante de um orbital não ligante híbrido como seu LUMO. Ele é comparável ao LUMO de um fragmento $d^6 \text{ML}_5$ de um octaedro (por exemplo, $\text{Cr}(\text{CO})_5$):



Um fragmento d^8 como $[\text{PtCl}_3]^-$ seria, portanto, isolobar com $\text{Cr}(\text{CO})_5$ e outros fragmentos ML_5 , desde que o lobo vacante em cada caso tivesse energia adequada.^{VI}

Um fragmento $d^{10} \text{ML}_2$ como $\text{Pt}(\text{PR}_3)_2$ teria dois elétrons de valência a mais do que $d^8 \text{PtCl}_2$ (Figura 15.4). Esses elétrons são considerados como ocupando dois orbitais híbridos não ligantes. Essa situação é muito comparável ao fragmento $\text{Fe}(\text{CO})_4$ (Figura 15.2). Cada complexo tem dois lóbulos isoladamente ocupados:

^{III} Embora a geometria de origem para o fragmento $\text{Fe}(\text{CO})_5$ seja o octaedro dentro de um contexto isolobar, é importante mencionar que existe o $\text{Fe}(\text{CO})_5$ de 18 elétrons como um complexo trigonal bipiramidal estável.

^{IV} Hoffmann usa o método A de contagem de elétrons, no qual o cloreto é considerado um doador de 2 elétrons carregado negativamente.

^V $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ é considerado o C_5H_5^- doador de 6 elétrons.

^{VI} Os orbitais ocupados mais altos de ML_3 têm energias semelhantes. Para uma análise detalhada das energias e simetrias do ML_5 , ML_3 e outros fragmentos, consulte M. Elian, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.*, **1975**, *14*, 1058, e T. A. Albright, R. Hoffmann, J. C. Thibault, D. L. Thorn, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 3801.

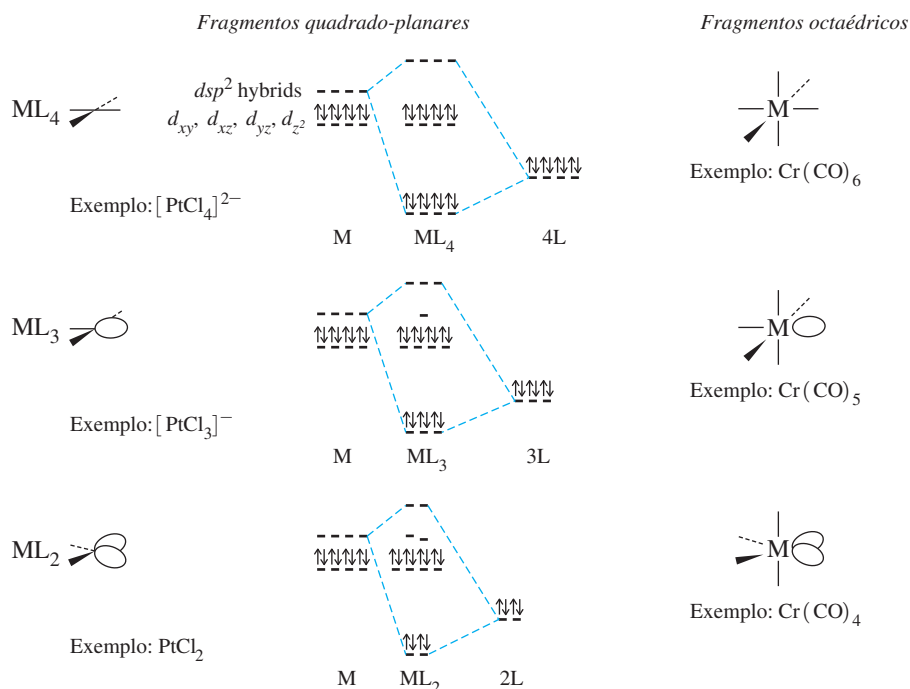
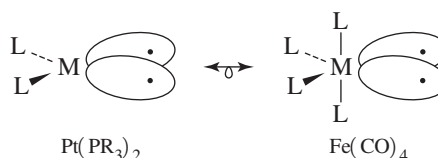


FIGURA 15.4 Comparação de fragmentos quadrado-planares com fragmentos octaédricos.^{VII}



Os fragmentos isolobares contendo ligantes CO e $\eta^5-C_5H_5$ são apresentados na [Tabela 15.3](#).

EXEMPLO 15.1

Proponha exemplos de fragmentos isolobares organometálicos com CH_2^+ . Aqui vamos nos limitar ao ligante CO e aos metais de transição da primeira fileira. Outros ligantes e metais podem ser usados, com resultados igualmente válidos. CH_2^+ tem dois ligantes e 3 elétrons a menos do que seu composto de origem (CH_4). O fragmento octaédrico correspondente será, portanto, uma espécie de 15 elétrons com a fórmula ML_4 , dois ligantes e 3 elétrons a menos do que seu composto de origem, $M(CO)_6$. Se $L = CO$, os quatro monóxidos de carbono contribuem com 8 elétrons, exigindo que o metal contribua com os outros 7. O metal d^7 de primeira fileira é Mn. O resultado global é $CH_2^+ \longleftrightarrow Mn(CO)_4$. Outros fragmentos isolobares octaédricos podem ser encontrados, alterando-se o metal e a carga sobre o complexo. Uma carga positiva compensa um metal com um elétron a mais, e uma carga negativa compensa um metal com um elétron a menos:



EXERCÍCIO 15.1 Para os itens seguintes proponha exemplos de fragmentos organometálicos isolobares que não sejam apenas aqueles citados e os da Tabela 15.3:

^{VII} O diagrama para $Cr(CO)_6$ é fornecido na Figura 15.2. Os diagramas para $Cr(CO)_5$ e $Cr(CO)_4$ são idênticos aos de $Mn(CO)_5$ e $Fe(CO)_4$, respectivamente, após a remoção de um elétron do diagrama de $Mn(CO)_5$ e dois elétrons do diagrama de $Fe(CO)_4$.

- a. Um fragmento isolobar com CH_2^+
- b. Um fragmento isolobar com CH^-
- c. Três fragmentos isolobares com CH_3

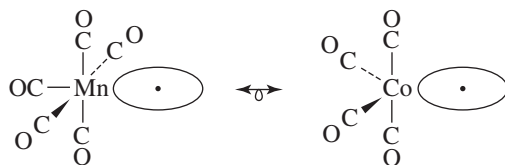
EXERCÍCIO 15.2 Encontre os fragmentos orgânicos isolobares com cada uma das seguintes moléculas:

- a. $\text{Ni}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$
- b. $\text{Cr}(\text{CO})_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)$
- c. $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]^-$

TABELA 15.3 Exemplos de fragmentos isolobares

Hidrocarbonetos neutros	$\boxed{\text{CH}_4}$	$\boxed{\text{CH}_3}$	$\boxed{\text{CH}_2}$	$\boxed{\text{CH}}$	$\boxed{\text{C}}$
Fragmentos organometálicos isolobares	$\text{Cr}(\text{CO})_6$	$\text{Mn}(\text{CO})_5$	$\text{Fe}(\text{CO})_4$	$\text{Co}(\text{CO})_3$	$\text{Ni}(\text{CO})_2$
(Cp = $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)	$[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$ $\text{CpMn}(\text{CO})_3$	$[\text{Fe}(\text{CO})_5]^+$ $\text{CpFe}(\text{CO})_2$	$[\text{Co}(\text{CO})_4]^+$ $\text{CpCo}(\text{CO})$	$[\text{Ni}(\text{CO})_3]^+$ CpNi	$[\text{Cu}(\text{CO})_2]^+$
Fragmentos de hidrocarbonetos aniônicos obtidos pela perda de H^+	$\boxed{\text{CH}_3^-}$	$\boxed{\text{CH}_2^-}$	$\boxed{\text{CH}^-}$		
Fragmentos organometálicos isolobares	$\text{Fe}(\text{CO})_5$	$\text{Co}(\text{CO})_4$	$\text{Ni}(\text{CO})_3$		
Fragmentos de hidrocarbonetos catiônicos obtidos pelo ganho de H^+		$\boxed{\text{CH}_4^+}$	$\boxed{\text{CH}_3^+}$	$\boxed{\text{CH}_2^+}$	$\boxed{\text{CH}^+}$
Fragmentos organometálicos isolobares		$\text{V}(\text{CO})_6$	$\text{Cr}(\text{CO})_5$	$\text{Mn}(\text{CO})_4$	$\text{Fe}(\text{CO})_3$

Essas analogias não estão limitadas a fragmentos organometálicos octaédricos e quadrado-planares; argumentos semelhantes podem ser usados para derivar fragmentos de diferentes poliedros. Por exemplo, $\text{Co}(\text{CO})_4$, um fragmento de 17 elétrons de uma molécula trigonal bipiramidal é isolobar com $\text{Mn}(\text{CO})_5$, um fragmento de 17 elétrons de um octaedro:



Exemplos de configuração eletrônica de fragmentos isolobares de poliedros, tendo de cinco até nove vértices são mostrados na **Tabela 15.4**.

TABELA 15.4 Relacionamentos isolobares para fragmentos de poliedros

Fragmento orgânico	Número de coordenação de metais de transição para poliedro de cadeia principal					Elétrons de valência do fragmento
	5	6	7	8	9	
CH_3	$d^9\text{-ML}_4$	$d^7\text{-ML}_5$	$d^5\text{-ML}_6$	$d^3\text{-ML}_7$	$d^1\text{-ML}_8$	17
CH_2	$d^{10}\text{-ML}_3$	$d^8\text{-ML}_4$	$d^6\text{-ML}_5$	$d^4\text{-ML}_6$	$d^2\text{-ML}_7$	16
CH		$d^9\text{-ML}_3$	$d^7\text{-ML}_4$	$d^5\text{-ML}_5$	$d^3\text{-ML}_6$	15

O leitor interessado é encorajado a consultar o discurso de recebimento do Nobel de Hoffmann para obter informações adicionais sobre como a analogia isolobar pode ser estendida a outros ligantes e geometrias. Um conceito mais recente, chamado **isolobalidade autógena**, classifica as espécies como análogas com base nos orbitais vacantes na configuração eletrônica que tem o mesmo potencial ligante.⁴

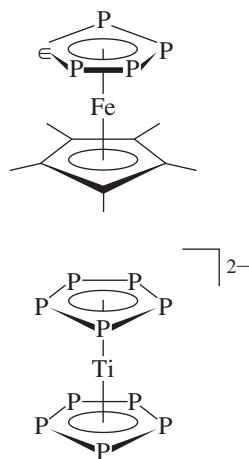


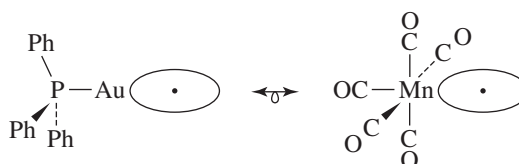
FIGURA 15.5 Metalocenos contendo anéis P_5 .

15.2.2 Exemplos de aplicações da analogia

A analogia isolobar pode ser estendida para qualquer fragmento molecular tendo orbitais de fronteira de tamanho, forma, simetria e energia adequadas. A compreensão dessas analogias inspira as pesquisas, sugerindo moléculas-alvo que possam parecer pouco ortodoxas à primeira inspeção. Por exemplo, o fragmento de 5 elétrons CH é isolobar com P e outros átomos do Grupo 15. Isso sugere que moléculas contendo fósforo análogas aos complexos organometálicos contendo ligantes π cíclicos como C_5H_5 possam ser isolobares com os metalocenos disseminados, $[(C_5H_5)_2M]^n$. De fato, não somente o P_5^- , o análogo para o íon de ciclopentadieno $C_5H_5^-$, pode ser preparado em solução,⁵ mas compostos sanduíche contendo anéis P_5 , tais como aqueles mostrados na Figura 15.5 foram sintetizados. O primeiro deles, $(\eta^5-C_5Me_5)Fe(\eta^5-P_5)$, foi preparado a partir da reação de $[(\eta^5-C_5Me_5)Fe(CO)_2]_2$ com fósforo branco (P_4).⁶

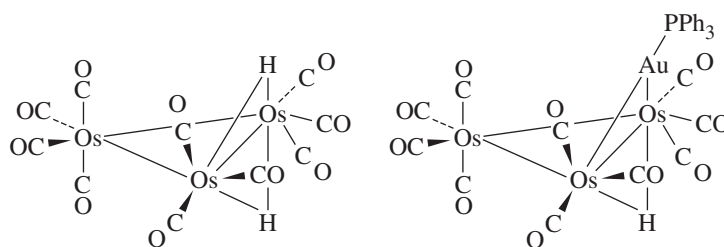
Talvez o mais interessante de todos os análogos metalocenos de fósforo seja o metaloceno sem carbono, $[(\eta^5-P_5)_2Ti]^{2-}$. Esse complexo, preparado pela reação de $[Ti(naftaleno)_2]^{2-}$ com P_4 , contém anéis P_5 paralelos, eclipsados.^{VIII} O ligante P_5 neste e em outros complexos é um doador mais fraco, mas um acceptor substancialmente mais forte, do que o ligante ciclopentadienila.

Outro exemplo, $AuPPh_3$, um fragmento de 13 elétrons, possui um único elétron em um orbital híbrido apontando para longe da fosfina.⁷ Esse elétron está em um orbital de simetria semelhante, mas maior energia do que o híbrido ocupado isoladamente no fragmento $Mn(CO)_5$.



No entanto, $AuPPh_3$ pode combinar com o $Mn(CO)_5$ isolobar e CH_3 para formar $(OC)_5Mn-AuPPh_3$ e $H_3C-AuPPh_3$.

Um átomo de hidrogênio, com um único elétron em seu orbital $1s$, pode ser visto como isolobar com espécies como CH_3 , $Mn(CO)_5$ e $AuPPh_3$. Nessa perspectiva, H_2 pode ser visto como análogo a CH_4 e $HMn(CO)_5$. $AuPPh_3$ e H frequentemente apresentam comportamento surpreendentemente similar, tal como a sua capacidade para fazer pontes com os seguintes clusters de triósmio.^{8,9}



São conhecidos mais exemplos do poder preditivo desta analogia na química da carbonila metálica, $HCo(CO)_4$ e $Co(CO)_4(AuPPh_3)$, bem como $HMn(CO)_5$ e $Mn(CO)_5(AuPPh_3)$. As aparentes limitações da analogia entre $AuPPh_3$ e H incluem $[HTi(CO)_6]^-$ e $HV(CO)_6$. Esses hidretos não foram relatados, apesar da existência de seu “primos” isolobares $[Ti(CO)_6(AuPET_3)]^{-(10)}$ e $V(CO)_6(AuPPh_3)$,¹¹ respectivamente, que foram preparados apesar de seu alto número de coordenação. Tem sido salientado que as ligações metal-hidreto são muitas vezes mais fracas do que as ligações de metais com ligantes $AuPR_3$.⁴

Analogias isolobares encontram uma enorme utilidade para sugerir novos compostos. Uma pesquisa da literatura atual revela muitos exemplos dessa analogia, orientando os esforços de pesquisa.

^{VIII} E. Urnezis, W. W. Brennessel, C. J. Cramer, J. E. Ellis, P. von Ragué Schleyer, *Science*, **2002**, 295, 832. Para uma discussão sobre o desenvolvimento de complexos contendo ligantes compostos de átomos de Grupo 15, consulte M. Scheer, *Dalton Trans.*, **2008**, 4372.

EXEMPLO 15.2

CH_3 é isolobar com $\text{Zn}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)$ de 17 elétrons (extensão 4 da analogia).

CH_2 é isolobar com $\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2(\text{CS})\text{Cl}$ de 16 elétrons (começa com $[\text{Ir}(\text{CO})_4]^+$ de 16 elétrons do octaedro de origem e substitui PPh_3 , Cl^- e CS , respectivamente, por CO , extensão 2 da analogia).

O reconhecimento destes fragmentos como isolobares foi explorado nas sínteses de compostos organometálicos, compostos de fragmentos isolobares com fragmentos de compostos conhecidos (exemplos na [Figura 15.6](#))¹²

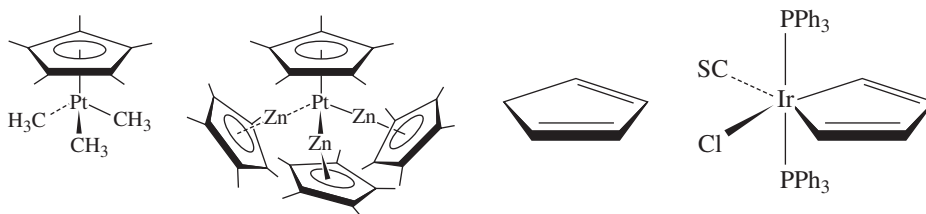


FIGURA 15.6 Compostos contendo fragmentos isolobares.

15.3 Ligações metal-metal

A formação de ligações metal-metal foi descrita usando-se a analogia isolobar na Seção 15.2. Essas ligações diferem de outras no uso dos orbitais *d* em ambos os átomos. Além das ligações σ e π usuais, as ligações δ são possíveis em compostos de metais de transição. Além disso, a formação de pontes por ligantes e a capacidade de formar *clusters* compostos colaboram para a grande variedade de estruturas contendo ligações metal-metal. Exemplos de compostos com ligações carbono-carbono, outro grupo de elementos representativos, e ligações simples, duplas e triplas metal-metal, com uma ligação quádrupla metal-metal, são mostrados na [Figura 15.7](#).

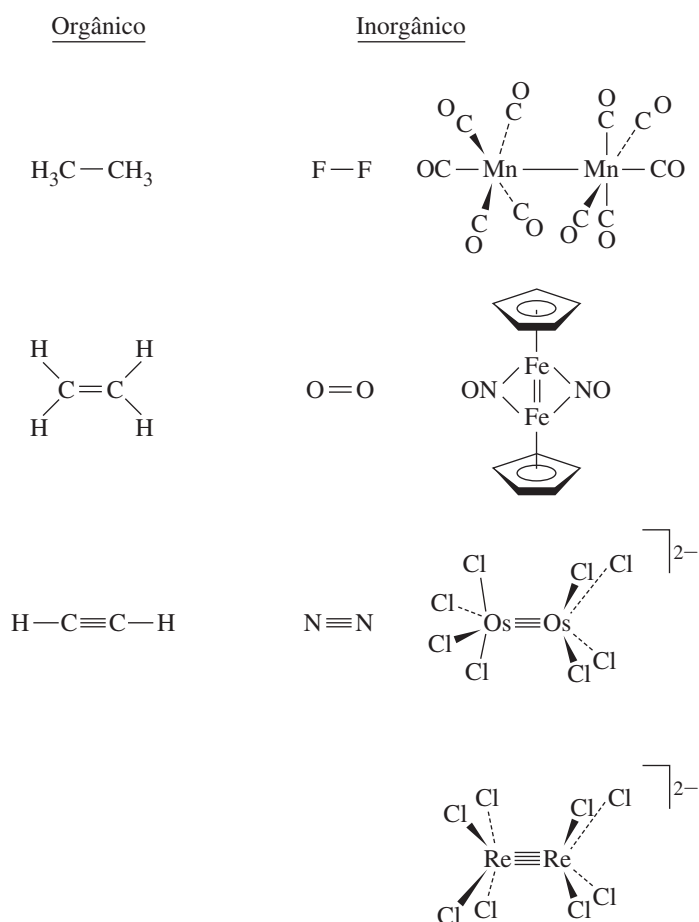
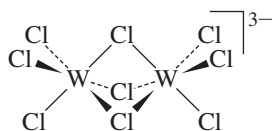


FIGURA 15.7 Ligações simples, duplas, triplas e quádruplas.

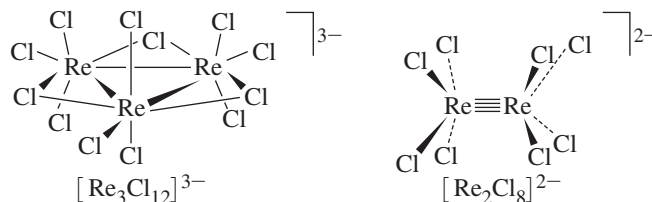


Por aproximadamente um século, foram conhecidos compostos contendo dois ou mais átomos de metal. O primeiro deles a ser caracterizado corretamente continha ligantes que formavam pontes com os metais envolvidos. Os estudos cristalográficos por raios X por fim mostraram que os átomos de metal estavam muito afastados para serem prováveis participantes nas interações diretas dos orbitais metal-metal.

A cristalografia de raios X demonstrou primeiro a possibilidade de ligação direta metal-metal em 1935, quando a estrutura de $K_3W_2Cl_9$ foi relatada, que continha o íon $[W_2Cl_9]^{3-}$. Neste íon, foi encontrado que a distância tungstênio-tungstênio (240 pm) era substancialmente menor do que a distância interatômica no metal tungstênio (275 pm).

A curta distância entre os átomos de metais em $[W_2Cl_9]^{3-}$ levantou pela primeira vez a possibilidade de orbitais metálicos participarem de interações ligantes. Alternativamente, a curta distância tungstênio-tungstênio poderia ser interpretada como consequência da formação de pontes com ligantes. Perguntas sobre a estrutura eletrônica e a ligação metal-metal na série $[W_2Cl_9]^{3-}$, $[W_2Cl_9]^{2-}$ e $[W_2Cl_9]^{-}$ foram revisitadas por meio das modernas técnicas computacionais.¹³ Este trabalho fornece evidências da presença de uma ligação tripla tungstênio-tungstênio em $[W_2Cl_9]^{3-}$.

A evolução da química das espécies ligadas metal-metal foi estimulada pelas estruturas dos cristais de $[Re_3Cl_{12}]^{3-}$ e $[Re_2Cl_8]^{2-}$.¹⁴ $[Re_3Cl_{12}]^{3-}$, inicialmente considerado como sendo $ReCl_4^-$ monomérico, foi mostrado em 1963 como um íon cíclico trimérico com distâncias rênio-rênio muito curtas (248 pm). No ano seguinte, durante um estudo sobre a síntese de complexos de tri-rutênio, foi sintetizado o $[Re_2Cl_8]^{2-}$ dimérico. Esse íon tinha uma distância metal-metal notavelmente curta (224 pm) e foi o primeiro complexo identificado como tendo uma ligação quádrupla:



Durante as décadas seguintes, milhares de *clusters* compostos de metais de transição foram sintetizados, incluindo centenas contendo ligações quádruplas e alguns que podem conter ligações quádruplas. Portanto, temos de considerar como os átomos de metal podem ligar-se uns aos outros e, em particular, até que altura podem chegar as ordens de ligação entre metais.

15.3.1 Múltiplas ligações metal-metal

Ligações quádruplas

Os metais de transição podem formar ligações simples, duplas, triplas ou quádruplas (ou ligações de ordem fracionária) com outros átomos de metal. Como é possível que se formem ligações quádruplas? Na química do grupo dos elementos representativos, os orbitais atômicos em geral podem interagir de um modo σ ou π , com a ordem de ligação mais alta possível de 3 sendo uma combinação de uma ligação σ e duas ligações π . Quando dois átomos de metal de transição interagem, as interações mais importantes são entre seus orbitais d mais externos. Esses orbitais d podem se combinar para formar não só orbitais σ e π , mas também orbitais δ (delta), como mostrado na Figura 15.8. Se o eixo z for escolhido como o eixo internuclear, a interação mais forte (envolvendo maior sobreposição) será a interação σ entre os orbitais d_{z^2} . Em seguida em eficácia de sobreposição estão os orbitais d_{xz} e d_{yz} , que formam os orbitais π como resultado de interações em duas regiões no espaço. A última e mais fraca dessas interações ocorre entre os orbitais d_{xy} e $d_{x^2-y^2}$, que interagem em quatro regiões na formação de orbitais δ moleculares.

As energias relativas dos orbitais moleculares resultantes são mostradas esquematicamente na Figura 15.9. Na ausência de ligantes, um fragmento M_2 teria cinco orbitais ligantes resultantes de interações $d-d$, com orbitais moleculares aumentando a energia na ordem σ , π , δ , δ^* , π^* , σ^* , como mostrado ao lado esquerdo da Figura 15.9. Em $[Re_2Cl_8]^{2-}$, nosso exemplo de ligação quádrupla, a configuração é eclipsada e exibe simetria D_{4h} . Para conveniência,

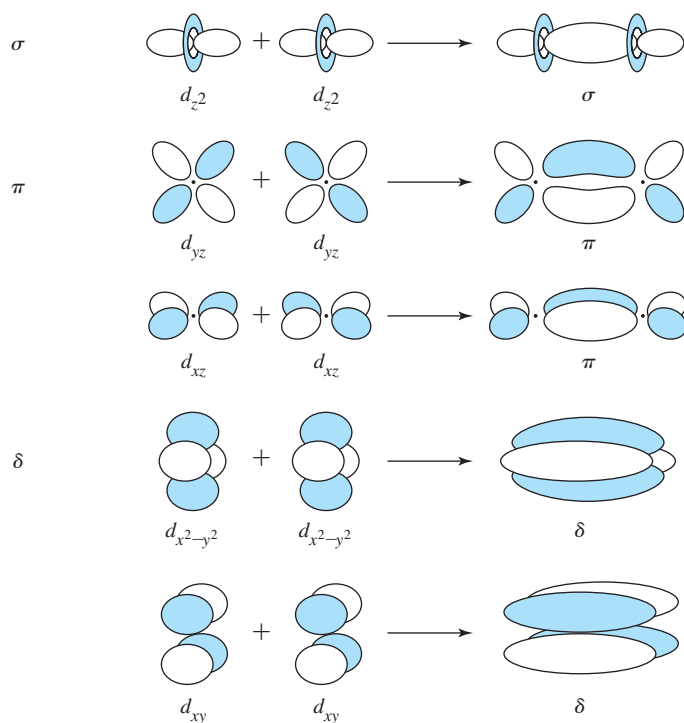


FIGURA 15.8 Interações ligantes entre orbitais d de metais.

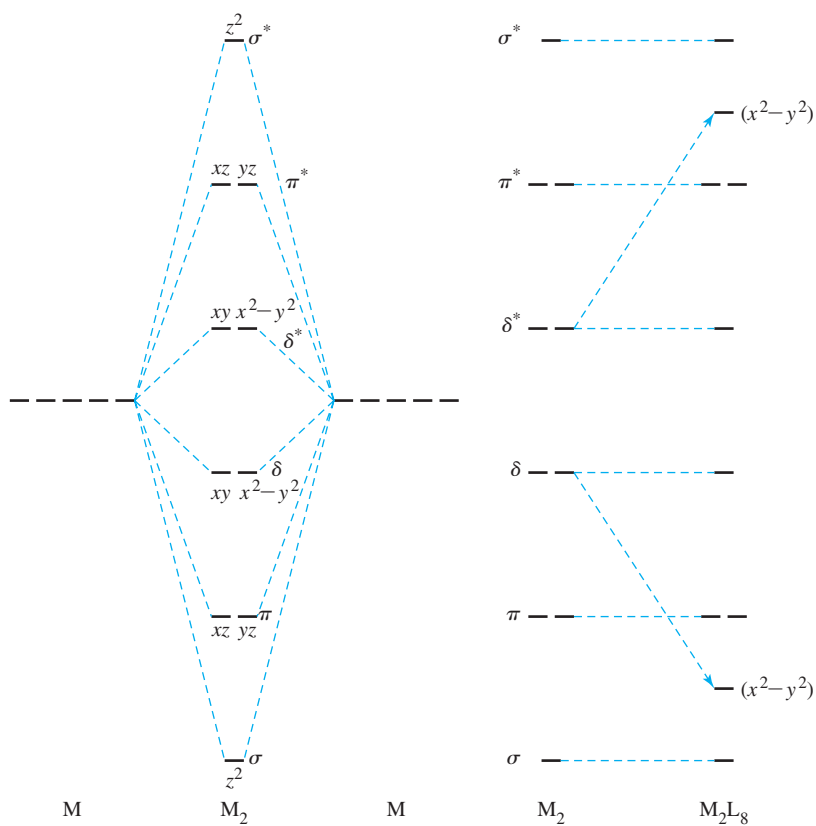
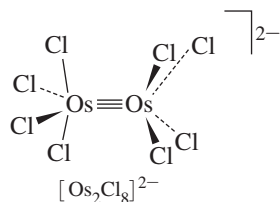


FIGURA 15.9 Energias relativas dos orbitais formados a partir de interações entre orbitais d . Em complexos M_2L_8 , um par de elétrons dos ligantes ocupa o orbital ligante com alta contribuição $d_{x^2-y^2}$ do metal.



podemos escolher que as ligações Re—Cl sejam orientadas nos planos xz e yz . Os orbitais dos ligantes interagem mais fortemente com os orbitais dos metais apontados em direção a eles, nesse caso, os orbitais δ e δ^* provenientes principalmente dos orbitais atômicos $d_{x^2-y^2}$.^{IX} A consequência dessas interações é a formação de novos orbitais moleculares, como mostrado ao lado direito da Figura 15.9. As energias relativas desses orbitais dependem das interações específicas metal-ligante.

Em $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$, cada centro formal de Re(III) tem quatro elétrons d . Se os oito elétrons d para este íon são colocados nos quatro orbitais de energia mais baixos mostrados na Figura 15.9 (não incluindo o orbital de baixa energia decorrente das interações $d_{x^2-y^2}$, ocupado por elétrons do ligante), a ordem de ligação total é 4, correspondente a — com a energia crescente — uma ligação σ , duas ligações δ e uma ligação δ .^X Embora a ligação δ seja mais fraca, é forte o suficiente para manter este íon em sua conformação eclipsada. A fraqueza da ligação δ é ilustrada pela pequena separação na energia dos orbitais δ e δ^* . Essa diferença de energia, normalmente corresponde à energia da luz visível, com a consequência que complexos ligados mais quadruplicamente são vividamente coloridos: $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ é o azul royal e $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ é vermelho brilhante. Em comparação, os compostos do grupo dos elementos representativos tendo orbitais δ preenchidos e δ^* vacantes são geralmente incolores (por exemplo, N_2 e CO), porque a diferença de energia entre esses orbitais situa-se comumente na parte ultravioleta do espectro.

Os elétrons de valência dos metais adicionais povoam os orbitais δ^* e reduzem a ordem de ligação. Por exemplo, $[\text{Os}_2\text{Cl}_8]^{2-}$, uma espécie de ósmio(III) com um total de 10 elétrons d , tem uma ligação tripla. A ordem de ligação δ neste íon é zero. Na ausência de tal ligação, a geometria eclipsada — como encontrada em complexos quadruplicamente ligados, tais como $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ — está ausente. A análise cristalográfica por raios X mostrou que $[\text{Os}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ é quase alternado (D_{4d}), como seria de se esperar pelas considerações de RPECV. A geometria eclipsada em $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ é uma prova da importância da ligação δ neste complexo.

Da mesma forma, menos que 8 elétrons de valência também daria uma ordem de ligação inferior a 4. Exemplos de tais complexos são mostrados na **Figura 15.10**.

É importante lembrar que as energias relativas desses orbitais dependem das interações metal-ligante e da geometria do metal, e consequentemente, alguns complexos variam em relação ao padrão mostrado na Figura 15.9. Por exemplo, os estudos computacionais em $[\text{W}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ sugerem uma ordem de ligação 3 com base nos seis elétrons de valência do metal (cada metal é formalmente d^3) ocupando um orbital ligante σ e dois orbitais δ .¹³ A estrutura eletrônica é diferente daquela na Figura 15.9 nesses sistemas de “rosto compartilhado” $[\text{M}_2\text{Cl}_9]^{z-}$.

Múltiplas ligações metal-metal podem ter efeitos dramáticos sobre as distâncias de ligação, como medido por cristalografia de raios X. Uma maneira de descrever o encurtamento das distâncias interatômicas pelas ligações múltiplas é comparar as distâncias de ligação em ligações múltiplas com as distâncias para as ligações simples. As relações dessas distâncias são às vezes chamadas de **relação de encurtamento formal**. Valores dessa relação são comparados aqui para as ligações triplas do grupo dos elementos representativos e para algumas das ligações quádruplas mais curtas em metais de transição:

Distância de ligações múltiplas /ligação simples			
Ligação	Razão	Ligação	Razão
$\text{C}\equiv\text{C}$	0,783	$\text{Cr}\equiv\text{Cr}$	0,767
$\text{N}\equiv\text{N}$	0,786	$\text{Mo}\equiv\text{Mo}$	0,807
		$\text{Re}\equiv\text{Re}$	0,848

As razões encontradas para vários complexos de cromo quadruplicamente ligado são as menores razões encontradas até o momento para quaisquer compostos. Foram observadas variações moderadas nas distâncias de ligação. Ligações quádruplas Mo—Mo, por exemplo, foram encontradas na faixa de 206 a 224 pm, com cerca de 95% entre 206 e 217 pm.¹⁵

^{IX} A análise da simetria deste íon mostra que os orbitais s , p_x e p_y também estão envolvidos.

^X Cálculos mais elaborados produziram uma ordem de ligação “efetiva” de 3,2 para $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$, recomendada como um rótulo alternativo para uma ligação quádrupla “fraca”. Ver L. Gagliardi, B. O. Roos, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 1599.

δ^*	—	—	—	$\uparrow$	$\uparrow\downarrow$
δ	—	$\uparrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
π	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$
σ	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
Ordem de ligação	3	3.5	4	3.5	3
Exemplos:	$[\text{Mo}_2(\text{HPO}_4)_4]^{2-}$ Mo — Mo = 223 pm	$[\text{Mo}_2(\text{SO}_4)_4]^{3-}$ Mo — Mo = 217 pm	$[\text{Mo}_2(\text{SO}_4)_4]^{4-}$ Mo — Mo = 211 pm	$[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})_4]^{2+}$ Re — Re = 221.5 pm	$[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})_4]^+$ $\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})_4$ Re — Re = 221.8 pm Re — Re = 224.1 pm

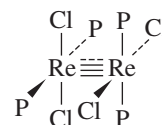
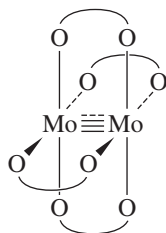


FIGURA 15.10 Ordem de ligação e contagem de elétrons em *clusters* dimetal. (Dados de A. Bino, F. A. Cotton, *Inorg. Chem.*, **1979**, 18, 3562; e F. A. Cotton, *Chem. Soc. Rev.*, **1983**, 12, 35.)

O efeito das populações de orbitais δ e δ^* sobre as distâncias de ligação pode ser surpreendentemente pequeno. Por exemplo, a remoção de elétrons δ^* pela oxidação de $\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})_4$ produz apenas um encurtamento muito leve das distâncias Re—Re, conforme mostrado na **Tabela 15.5**.¹⁶

Uma possível explicação para a pequena mudança na distância de ligação é que, com o aumento do estado de oxidação do metal, os orbitais d contraem. Esta contração pode fazer com que a sobreposição dos orbitais d envolvidos na ligação π torne-se menos eficaz. Assim, conforme os elétrons δ^* são removidos, a sobreposição entre os orbitais responsáveis pela ligação metal-metal torna-se ligeiramente mais fraca; os dois fatores – redução da população de um orbital antiligante e diminuição da sobreposição de ligação devido ao aumento no estado de oxidação Re – quase compensam um ao outro. Outra possível explicação é que a repulsão coulombiana entre os átomos metálicos aumenta conforme os centros de metal tornam-se relativamente mais positivos pela oxidação.

TABELA 15.5 Efeito da oxidação sobre as distâncias de ligação Re—Re em complexos Re_2

Complexo	Número de elétrons d	Ordem de ligação formal Re—Re	Estado de oxidação formal de Re	Distância Re—Re (pm)
$\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})_4$	10	3	2	224,1
$[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})_4]^+$	9	3,5	2,5	221,8
$[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})_4]^{2+}$	8	4	3	221,5

Ligações quintuplas

Pode existir realmente uma ligação quintupla? A Figura 15.8 mostra cinco interações entre possíveis orbitais d , incluindo duas interações δ – então, é razoável propor um composto tendo pares de elétrons ligantes em orbitais provenientes de todas as cinco. Em 2005, Power relatou um

composto com ligações “quíntuplas”¹⁷. Esse complexo cromo(I) dimérico, mostrado na **Figura 15.11(a)** e em uma escala maior na Figura 1.3, tem ligantes que são suficientemente volumosos para proteger os metais. Além disso, o baixo estado de oxidação do cromo fornece a cada metal os cinco elétrons necessários para ocupar inteiramente os orbitais moleculares dos cinco conjuntos de interações orbitais *d*. É interessante que a distância Cr—Cr de 183,5 pm dá uma proporção formal curta de 0,774, nem tão pequena quanto a proporção mais baixa (0,767) relatada para ligações quádruplas. Embora o complexo de Power possa de fato ter uma σ , duas π e duas interações δ , não implica que haja uma ligação que tenha a força total das cinco interações na Figura 15.8. A geometria *trans*-curvada e as interações aparentes entre os átomos do cromo e os anéis aromáticos fazem a ligação neste composto ser mais complexa. Não obstante, os cálculos apoiam que as interações σ , π e δ entre orbitais *d* realmente ocorrem.¹⁸

Desde o relato inicial da ligação quántupla em 2005, o recorde da menor ligação Cr—Cr foi reduzido para 180,3 pm em 2007 (Figura 15.11 (b)),¹⁹ para 174,0 pm em 2008 (Figura 15.11(c)),²⁰ e para 172,9 pm em 2009 (Figura 15.11(d)) a menor ligação metal-metal observada até este momento).²¹ O complexo da (Figura 15.11(d)) representa um ligante guanidinado desenvolvido para aplicar a pressão estérica para unir ainda mais os átomos de cromo. A proporção formal curta deste complexo é 0,729, o menor valor relatado até este momento. A ligação de Cr—Cr aparentemente muito forte pode ser explicada por pares de elétrons ocupando um orbital σ , dois π e dois orbitais δ , mas os autores também enfatizam a importância do formato do ligante para reforçar uma ligação mais curta.²¹ Em contraste com o complexo de Power, os complexos de Tsai²⁰ e Kempe²¹ não tem a complicação da geometria *trans*-curvada, e interações orbitais *d* mais diretas podem ser um fator para tornar a ligação entre os metais mais eficiente. Complexos contendo ligações quántuplas Mo—Mo (201,9 e 201,6 pm e proporções curtas de 0,776 e 0,775, respectivamente) foram sintetizados, e os cálculos são compatíveis com as interações orbitais gerais apresentadas na Figura 15.9.²²

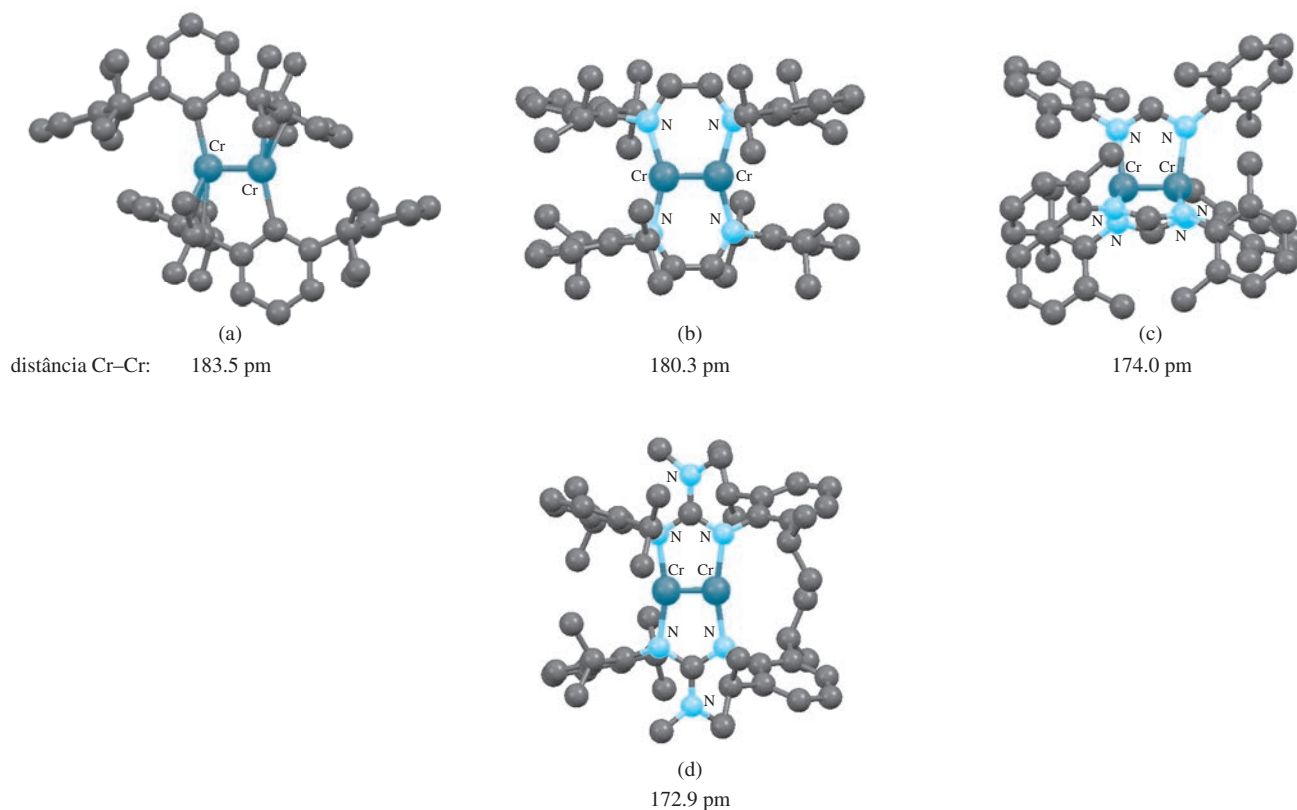


FIGURA 15.11 Complexos de cromo(I) com ligações metal-metal extremamente curtas. (Estruturas moleculares geradas com dados CIF, com átomos de hidrogênio omitidos para facilitar o entendimento.)

A ordem de ligação em complexos com ligações metal-metal muito curtas é controversa. Vários cálculos têm revelado ordens de ligação tão baixas quanto 3,3 para complexos cromo(I) ligados “cinco vezes”. Fatores tais, como a influência dos ligantes em ponte nas distâncias metal-metal, a não linearidade no complexo original de Power que pode reduzir as interações orbitais, e as interações mais complexas que vão além do escopo deste texto são fatores que merecem consideração. O leitor é encorajado a consultar as fontes citadas²³ para ter acesso a discussões sobre os numerosos fatores envolvidos nas múltiplas ligações Cr—Cr nesses dímeros. Pesquisas sobre a reatividade dessas novas ligações estão em andamento, com particular ênfase na química de ativação de moléculas pequenas.²⁴

15.4 Clusters compostos

Os *clusters* compostos foram incluídos nas seções anteriores deste capítulo e em capítulos anteriores. A química de *clusters* de metais de transição se desenvolveu rapidamente desde os anos 1980. Começando com moléculas diméricas simples, tais como o $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ e $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$,^{XI} os químicos desenvolveram sínteses de *clusters* muito mais complexas, alguns com estruturas e propriedades químicas interessantes e incomuns. Grandes *clusters* foram estudados com o objetivo de desenvolver catalisadores que pudessem melhorar as propriedades dos catalisadores heterogêneos. A superfície de um *cluster* pode mimetizar o comportamento da superfície de um catalisador sólido.

Antes de discutir os *clusters* de metais de transição, é útil considerar alguns aspectos fundamentais da química do *cluster* de boro. Como mencionado no Capítulo 8, o boro forma numerosos hidretos (boranos). Alguns desses compostos apresentam semelhanças em sua ligação e estruturas com os *clusters* de metais de transição.

15.4.1 Boranos

O boro e o hidrogênio formam muitas espécies neutras e iônicas. Para ilustrar os paralelos entre essas espécies e os *clusters* de metais de transição, consideraremos primeiro uma categoria desses boranos, *closo* (do grego, “parecido com uma jaula”) boranos ($\text{B}_n\text{H}_n^{2-}$). Esses compostos consistem em poliedros fechados com n vértices e todas as faces triangulares (poliedros triangulados). Cada vértice é ocupado por um grupo BH.

Cálculos de orbitais moleculares sugerem que os *closo* boranos tenham $2n + 1$ orbitais moleculares ligantes, incluindo n orbitais ligantes σ B—H e $n + 1$ orbitais ligantes no núcleo central, descritos como orbitais ligantes **esqueléticos** ou de **estrutura**.²⁵ Um exemplo útil é $\text{B}_6\text{H}_6^{2-}$, que tem simetria O_h . Neste íon, cada boro possui quatro orbitais de valência que podem participar da ligação, dando um total de 24 orbitais de valência do boro para o *cluster*. Estes podem ser classificados em dois conjuntos de 12. Se for escolhido que o eixo z de cada átomo do boro aponte para o centro do octaedro (Figura 15.12), os seis orbitais p_z e seis σ formam conjuntos (compostos de híbridos sp , discutidos no parágrafo seguinte) com simetria apropriada à ligação com os átomos do hidrogênio (6) e para suportar a estrutura B_6 (6). Um segundo conjunto de 12 orbitais, consistindo de orbitais p_x e p_y dos boros, está então exclusivamente disponível para contribuir com os orbitais para a ligação da estrutura boro-boro.

Cada conjunto de seis orbitais p_z e σ dos boros tem a mesma simetria (que reduz à representação irredutível $A_{1g} + E_g + T_{1u}$). Uma análise de simetria desses orbitais se encontra no Problema 15.22). Este par de orbitais atômicos em cada boro pode ser considerado como formador de dois orbitais híbridos sp . Esses 12 orbitais híbridos apontam em direção aos átomos de hidrogênio (6, com simetria coletiva $A_{1g} + E_g + T_{1u}$) e em direção ao centro do *cluster* (6, com simetria coletiva $A_{1g} + E_g + T_{1u}$). Os orbitais de estrutura A_{1g} e T_{1u} compostos por esses híbridos sp que apontam em direção ao centro são mostrados na Figura 15.13. Os orbitais sob consideração para apoiar o núcleo B_6 são compostos dos seis orbitais híbridos sp apontando para dentro, mencionados acima e 12 orbitais $2p$ de boro não híbridos (p_x e p_y). Os seis híbridos dirigidos para fora da estrutura *cluster* (não mostrados) constituem a base dos orbitais responsáveis pela ligação com os seis orbitais $1s$ do hidrogênio.

^{XI} Alguns químicos definem *clusters* como tendo pelo menos três átomos de metal.

FIGURA 15.12 Sistema de coordenadas das ligações em $B_6H_6^{2-}$.

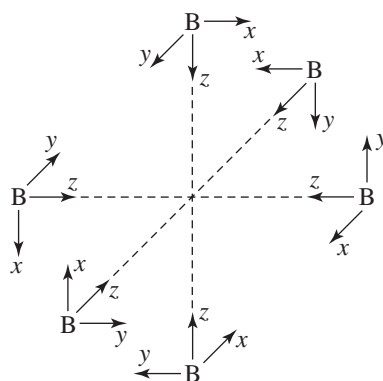
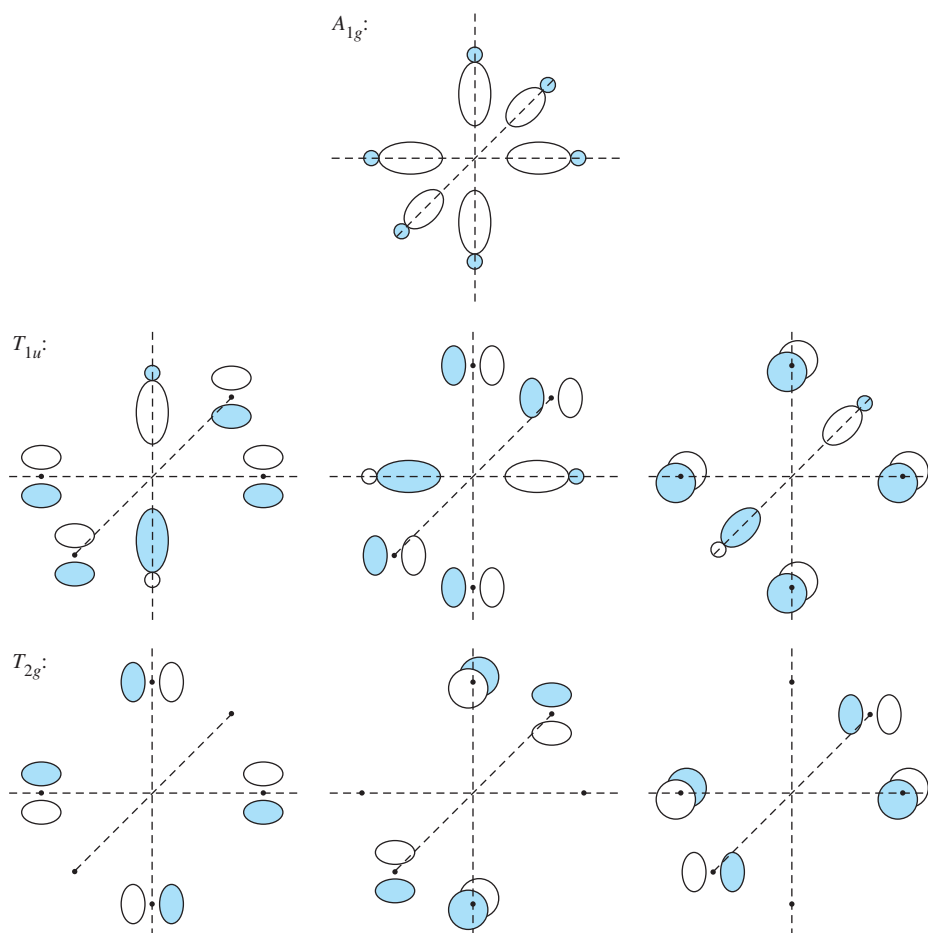


FIGURA 15.13 Ligação em $B_6H_6^{2-}$.^{XII} (Dados de "Some Bonding Considerations," in B. F. G. Johnson, ed., Transition Metal Clusters, p. 232.)



Sete combinações orbitais dos híbridos sp apontando para dentro e orbitais $2p$ não hibridizados levam a interações ligantes que apoiam o núcleo B_6 (Figura 15.13). A sobreposição construtiva de todos os seis orbitais híbridos no centro do octaedro produz um orbital ligante de estrutura de simetria A_{1g} . Este orbital é completamente simétrico em relação a todas as operações de simetria do grupo de pontos O_h . As interações ligantes adicionais são de dois tipos: (1) a sobreposição de dois orbitais híbridos sp com orbitais p paralelos sobre os demais quatro átomos de boro (três de tais interações, coletivamente de simetria T_{1u}) e (2) a sobreposição de orbitais p nos quatro átomos de boro, dentro do mesmo plano (três interações, simetria T_{2g}). As interações

^{XII} Note que estes orbitais T_{1u} também apresentam orbitais $2p$ não hibridizados. Não são mostrados os dois orbitais E_g compostos dos híbridos sp apontando para dentro. Esses são não ligantes em relação ao apoio ao núcleo B_6 .

orbitais restantes levam a orbitais moleculares não ligantes e antiligantes. Para resumir, dos 24 orbitais atômicos de valência do boro, são formados:

13 orbitais ligantes ($= 2n + 1$), consistindo de

7 orbitais moleculares de estrutura ($= n + 1$), consistindo de

1 orbital ligante (A_{1g}) da sobreposição de orbitais híbridos sp

6 orbitais ligantes da sobreposição de orbitais p do boro com orbitais híbridos sp

(T_{1u}) ou com outros orbitais p do boro (T_{2g})

6 orbitais ligantes boro-hidrogênio compostos de híbridos sp apontando para fora ($= n$)^{XIII}

11 orbitais não ligantes ou orbitais antiligantes

Em todos os *closo* boranos, há mais um par ligante de estrutura do que o número de vértices no poliedro. Um par ligante de estrutura ocupa um orbital totalmente simétrico (como o orbital A_{1g} em $B_6H_6^{2-}$), resultante da sobreposição de orbitais atômicos (ou híbridos) no centro do poliedro. Além disso, existe uma diferença significativa na energia entre o orbital ligante mais alto (HOMO) e o orbital não ligante mais baixo (LUMO).²⁶ A deslocalização tridimensional dos elétrons da estrutura torna esses boranos notavelmente robustos e tem motivado a sua classificação como *esfericamente aromáticos*.²⁷ Os números de pares ligantes de estrutura para geometrias *closo* comuns se encontram na **Tabela 15.6**.

Apesar de serem moléculas clássicas, *closo* boranos são candidatos como blocos de construção para materiais de armazenagem de hidrogênio.²⁸ A aplicação de *closo* boranos com substituintes contendo enxofre (no lugar de átomos de hidrogênio) é também de interesse para a terapia de captura de nêutrons pelo boro para pacientes com câncer,²⁹ e a substituição de dimetil-sulfeto por três hidrogênios de $B_{12}H_{12}^{2-}$ e $B_{10}H_{10}^{2-}$ recentemente levou à primeira caracterização cristalográfica de *clusters* borano catiônicos.³⁰

As estruturas *closo* compõem uma pequena fração das espécies de borano conhecidas. Tipos estruturais adicionais podem ser obtidos através da remoção de vértices da estrutura *closo*. A remoção de um vértice produz uma estrutura tipo *nido* (que se assemelha a um ninho de pássaros), a remoção de dois vértices uma estrutura tipo *aracno* (lembrando teia de aranha), a remoção de três vértices produz uma estrutura tipo *hifo* (reticulada) e a remoção de quatro vértices dá uma estrutura *klado* (ramificada).^{XIV} Exemplos das três estruturas *closo*, *nido* e *aracno* relacionadas ao borano são mostradas na **Figura 15.14** e as estruturas para esses boranos com 6 a 12 átomos de boro são mostrados na **Figura 15.15**. Note que os boranos resultantes da remoção formal dos vértices de *closo* boranos apresentam hidrogênios que fazem ponte com átomos de boro ao longo das bordas. Eles também podem ter grupos BH_2 .

TABELA 15.6 Pares ligantes para *closo* boranos

Fórmula	Pares de elétrons de valência total	Pares ligantes da estrutura		
		Simetria A_1^a	Outra simetria	Pares ligantes B—H
$B_6H_6^{2-}$	13	1	6	6
$B_7H_7^{2-}$	15	1	7	7
$B_8H_8^{2-}$	17	1	8	8
$B_nH_n^{2-}$	$2n + 1$	1	n	n

^a A designação de simetria completa depende dos grupos de pontos (como A_{1g} para simetria O_h).

^{XIII} Um *closo* borano apresenta $4n + 2$ elétrons (26, no caso de $B_6H_6^{2-}$) para que todos que os orbitais ligantes sejam preenchidos.

^{XIV} Estruturas *hifo* e *klado* parecem ser conhecidas apenas como derivadas. Detalhes adicionais sobre a nomenclatura de hidretos de boro e compostos relacionados podem ser encontrados na publicação IUPAC, G. J. Leigh, ed., *Nomenclature of Inorganic Chemistry: Recommendations 1990*, Blackwell Scientific Publications, Cambridge, MA, 1990, pp. 207–237.

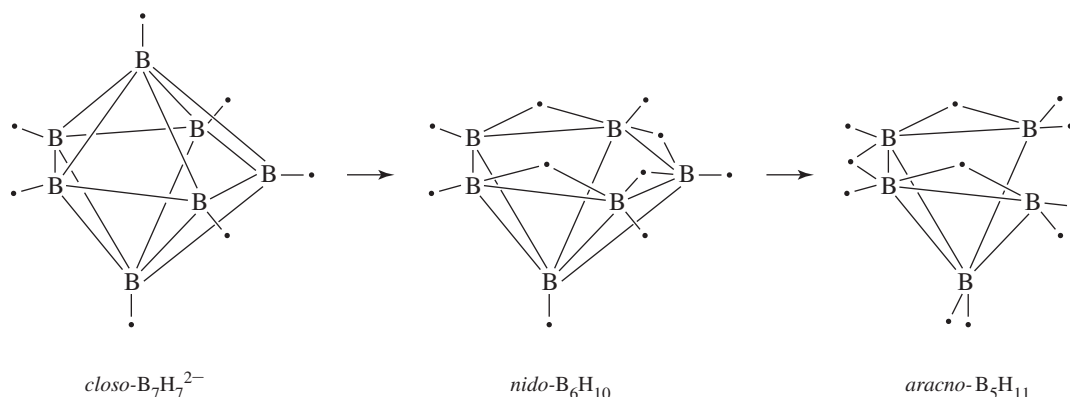


FIGURA 15.14 Estruturas *closo*, *nido* e *aracno* borano (pequeno círculo sombreado na figura) = hidrogênio.

A contagem dos elétrons de valência fornece uma base conveniente para classificar esses tipos estruturais. Foram propostos vários esquemas para relacionar a contagem de elétrons com as estruturas; a maioria é baseada nas regras formuladas por Wade.³¹ O esquema de classificação de Wade está resumido na **Tabela 15.7**. É notável que os pares de elétrons ligantes de estrutura somente dependam do número de vértices do poliedro de origem. O desafio é identificar o poliedro de origem com base na fórmula do borano. Um exemplo de um esquema de contagem para deduzir convenientemente o número de pares ligantes da estrutura (e, portanto, o poliedro de origem) é apresentado mais adiante nesta seção.

Em *closo* boranos, o número total de pares de elétrons de valência é igual à soma do número de vértices no poliedro (cada vértice tem um par de ligante boro-hidrogênio) e o número de pares ligantes da estrutura. Por exemplo, em $\text{B}_6\text{H}_6^{2-}$ são 26 elétrons de valência, ou 13 pares ($= 2n + 1$, como mencionado anteriormente). Seis destes pares estão envolvidos na ligação com os hidrogênios (um por boro), e sete pares estão envolvidos na ligação da estrutura. O poliedro da estrutura *closo* é o poliedro de origem para os outros tipos estruturais. A **Tabela 15.8** resume as contagens de elétrons e as classificações para vários boranos. A determinação do número de pares de elétrons da estrutura para os outros boranos é um pouco contraditória, com base em como os elétrons são classificados (ver exemplo).

EXEMPLO 15.3

Considere $\text{B}_{11}\text{H}_{13}^{2-}$ com $33 + 13 + 2 = 48$ elétrons de valência.

1. Cada átomo de boro possui pelo menos um átomo de hidrogênio terminal, e um fragmento B—H contribui com dois elétrons para a ligação da estrutura. Um elétron de valência do boro participa da ligação covalente com o hidrogênio. A contribuição da estrutura é $11 \times 2 = 22$ elétrons.

TABELA 15.7 Classificação das estruturas *cluster*

Tipo de estrutura	Vértices ocupados	Pares de elétrons ligantes da estrutura	Vértices vazios
<i>Closo</i>	n -vértices do poliedro de n -vértices	$n + 1$	0
<i>Nido</i>	$(n - 1)$ vértices do poliedro n -vértices	$n + 1$	1
<i>Aracno</i>	$(n - 2)$ vértices do poliedro n -vértices	$n + 1$	2
<i>Hipo</i>	$(n - 3)$ vértices do poliedro n -vértices	$n + 1$	3
<i>Klado</i>	$(n - 4)$ vértices do poliedro n -vértices	$n + 1$	4

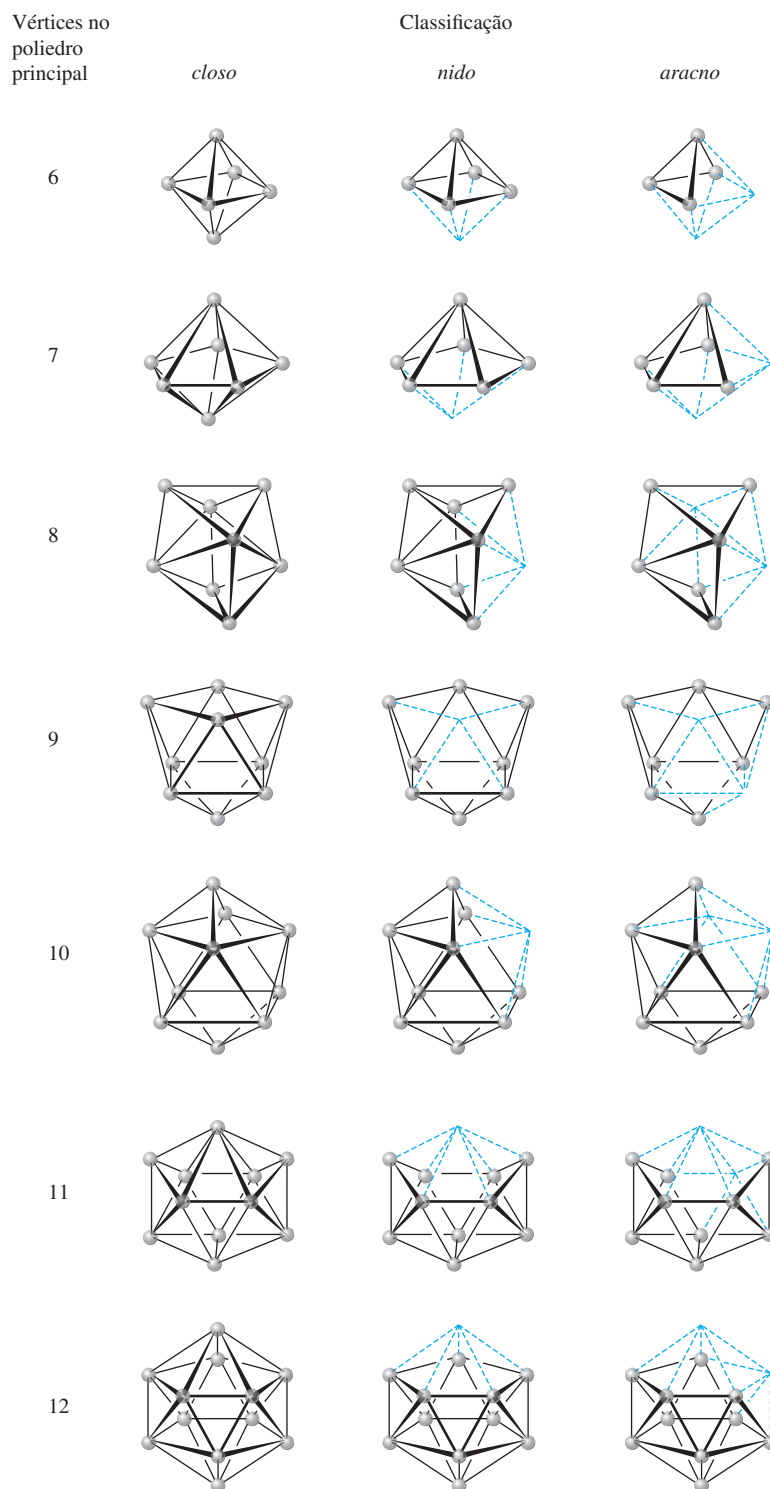


FIGURA 15.15 Estruturas de *closo*, *nido* e *aracno* boranos tendo 6 a 12 boro. Átomos de hidrogênio terminais e em pontes não são mostrados.

(As posições dos átomos de hidrogênio podem ser encontradas em N. N. Greenwood e A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 2nd ed., Butterworth Heinemann, Oxford, 1997, pp. 153–154, 175, and 178.)

TABELA 15.8 Exemplos de contagem de elétrons em boranos

Vértices no poliedro principal	Classificação	Átomos de boro no cluster	Elétrons de valência	Pares de elétrons de estrutura	Exemplos	Formalmente derivado de
6	<i>closo</i>	6	26	7	$B_6H_6^{2-}$	$B_6H_6^{2-}$
	<i>nido</i>	5	24	7	B_5H_9	$B_5H_5^{4-}$
	<i>aracno</i>	4	22	7	B_4H_{10}	$B_4H_4^{6-}$
7	<i>closo</i>	7	30	8	$B_7H_7^{2-}$	$B_7H_7^{2-}$
	<i>nido</i>	6	28	8	B_6H_{10}	$B_6H_6^{4-}$
	<i>aracno</i>	5	26	8	B_5H_{11}	$B_5H_5^{6-}$
12	<i>closo</i>	12	50	13	$B_{12}H_{12}^{2-}$	$B_{12}H_{12}^{2-}$
	<i>nido</i>	11	48	13	$B_{11}H_{13}^{2-}$	$B_{11}H_{11}^{4-}$
	<i>aracno</i>	10	46	13	$B_{10}H_{15}^{2-}$	$B_{10}H_{10}^{6-}$

2. Cada átomo de hidrogênio ainda não contabilizado (nesse caso, 2 átomos de H, $13 - 11 = 2$) contribui com um elétron para a estrutura de ligação, independentemente desses átomos adicionais de hidrogênio fazerem ponte com dois átomos de boro ou participarem em uma ligação B—H como parte de um fragmento BH_2 . Essa contribuição para $B_{11}H_{13}^{2-}$ é de 2 elétrons para um total acumulado de $22 + 2 = 24$ elétrons da estrutura.
3. A carga de $B_{11}H_{13}^{2-}$ é -2 ; a contribuição da carga para a contagem de elétrons da estrutura é 2 elétrons.
4. O número total de elétrons da estrutura em $B_{11}H_{13}^{2-}$ é $24 + 2 = 26$ elétrons ou 13 pares e o poliedro de origem tem $13 - 1 = 12$ vértices (icosaedro).
5. O poliedro de origem tem 12 vértices, então $B_{11}H_{13}^{2-}$, com um vértice faltando (com um boro a menos do que 12), é um *nido* borano.

Um método de classificação dos boranos

As estruturas dos boranos podem ser classificadas de acordo com o seguinte esquema:

closo boranos têm a fórmula $B_nH_n^{2-}$

nido boranos formalmente derivados de íons $B_nH_n^{4-}$

aracno boranos formalmente derivados de íons $B_nH_n^{6-}$

hipo boranos formalmente derivados de íons $B_nH_n^{8-}$

klado boranos formalmente derivados de íons $B_nH_n^{10-}$

Outras fórmulas de borano podem estar relacionadas com essas fórmulas pela subtração formal de H^+ da fórmula, para igualar o número de átomos de B e H, e em seguida, examinar a carga resultante. Por exemplo, para classificar $B_9H_{14}^-$, podemos considerar formalmente que seja derivado de $B_9H_9^{6-}$:



A classificação para este borano é, portanto, *aracno*.

EXEMPLO 15.4

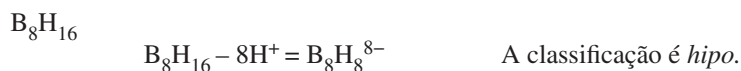
Classifique os seguintes boranos pelo tipo estrutural.



A classificação é *nido*.



A classificação é *aracno*.



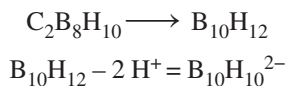
EXERCÍCIO 15.3 Classifique os seguintes boranos pelo tipo estrutural:

- a. $\text{B}_{11}\text{H}_{13}^{2-}$ b. B_5H_8^- c. $\text{B}_7\text{H}_7^{2-}$ d. $\text{B}_{10}\text{H}_{18}$

15.4.2 Heteroboranos

Os esquemas de contagem de elétrons podem ser estendidos a espécies isoeletrônicas, tais como os carboranos, também conhecidos como *carbaboranos*. A unidade CH^+ é isoeletrônica com BH ; muitos compostos são conhecidos, nos quais um ou mais grupos de BH foram substituídos por CH^+ (ou C , que também tem o mesmo número de elétrons que BH). Por exemplo, a substituição de dois grupos de BH por CH^+ em *closo*- $\text{B}_6\text{H}_6^{2-}$ produz *closo*- $\text{C}_2\text{B}_4\text{H}_6$, um composto neutro. *Closo*, *nido* e *aracno* carboranos são todos conhecidos mais comumente, contendo dois átomos de carbono. Alguns exemplos são mostrados na **Figura 15.16**. As fórmulas químicas correspondentes a estas designações são dadas na **Tabela 15.9**. A utilidade dos carboranos como farmacóforos no desenvolvimento de medicamentos (moléculas que facilitam o reconhecimento e a ligação por macromoléculas biológicas) motiva suas aplicações medicinais.³² Ao contrário dos boranos, que são geralmente bastante sensíveis à umidade, alguns carboranos são cineticamente estáveis à hidrólise, permitindo seu uso *in vivo*.

Os carboranos podem ser classificados por tipo estrutural, usando-se o mesmo método descrito anteriormente para os boranos. Como um átomo de carbono tem o mesmo número de elétrons de valência como um átomo de boro mais um átomo de hidrogênio, formalmente, cada C deve ser convertido em BH no esquema de classificação. Por exemplo, para um carborano tendo a fórmula $\text{C}_2\text{B}_8\text{H}_{10}$,



a classificação do carborano $\text{C}_2\text{B}_8\text{H}_{10}$, portanto, é *closo*.

TABELA 15.9 Exemplos de fórmulas de boranos e carboranos

Tipo	Borano	Exemplo	Carborano	Exemplo
<i>Closo</i>	$\text{B}_n\text{H}_n^{2-}$	$\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$	$\text{C}_2\text{B}_{n-2}\text{H}_n$	$\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$
<i>Nido</i>	$\text{B}_n\text{H}_{n+4}^a$	$\text{B}_{10}\text{H}_{14}$	$\text{C}_2\text{B}_{n-2}\text{H}_{n+2}$	$\text{C}_2\text{B}_8\text{H}_{12}$
<i>Aracno</i>	$\text{B}_n\text{H}_{n+6}^a$	B_9H_{15}	$\text{C}_2\text{B}_{n-2}\text{H}_{n+4}$	$\text{C}_2\text{B}_7\text{H}_{13}$

^a *Nido* boranos também podem ter as fórmulas $\text{B}_n\text{H}_{n+3}^-$ e $\text{B}_n\text{H}_{n+2}^{2-}$; *aracno* boranos também podem ter as fórmulas $\text{B}_n\text{H}_{n+5}^-$ e $\text{B}_n\text{H}_{n+4}^{2-}$.

EXEMPLO 15.5

Classifique os seguintes carboranos pelo tipo estrutural:

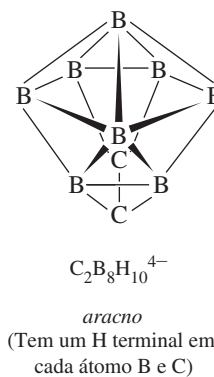
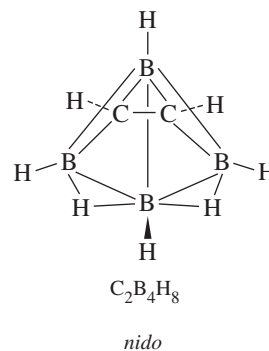
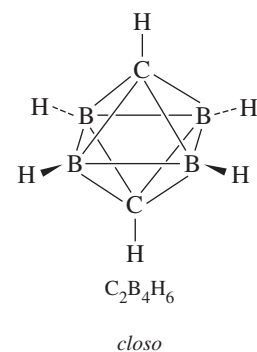
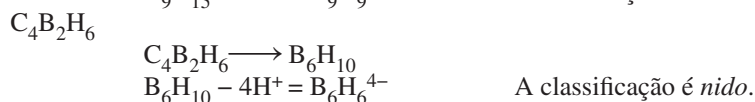
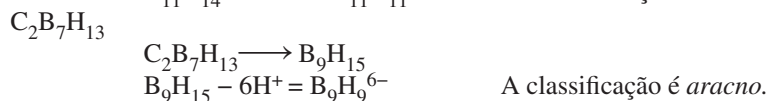
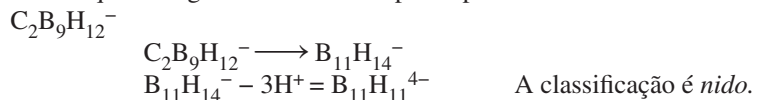
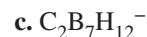


FIGURA 15.16 Exemplos de carboranos.

EXERCÍCIO 15.4 Classifique os seguintes carboranos pelo tipo estrutural:

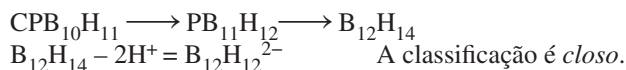


Muitos derivados de boranos contendo outros átomos do grupo dos elementos representativos, designados *heteroátomos*, também são conhecidos. Esses *heteroboranos* podem ser classificados, convertendo formalmente o heteroátomo para um grupo BH_x , tendo o mesmo número de elétrons de valência e, em seguida, procedendo-se como nos exemplos anteriores. Para alguns dos heteroátomos mais comuns, as substituições são:

Heteroátomo	Substituir por
C, Si, Ge, Sn	BH
N, P, As	BH_2
S, Se	BH_3

EXEMPLO 15.6

Classifique os seguintes heteroboranos pelo tipo estrutural:



EXERCÍCIO 15.5 Classifique os seguintes heteroboranos pelo tipo estrutural:



Embora seja razoável que o conjunto de regras de contagem de elétrons desenvolvido para os boranos possa ser aplicado a compostos similares, tais como os carboranos, até que ponto essas regras podem ser aplicadas? As regras de Wade podem ser usadas eficazmente em compostos semelhantes a boranos ou carboranos, mas com átomos de metal incorporados à estrutura de *cluster*? As regras podem ser estendidas ainda mais para descrever a ligação em *clusters* metálicos poliédricos?

15.4.3 Metaloboranos e metalocarboranos

O grupo CH de um carborano é isolobar com fragmentos de 15 elétrons de um octaedro como $Co(CO)_3$. Da mesma forma, BH, que tem 4 elétrons de valência, é isolobar com fragmentos de 14 elétrons, tais como $Fe(CO)_3$ e $Co(\eta^5-C_5H_5)$. Esses fragmentos organometálicos foram encontrados nos derivados do borano e do carborano em que os fragmentos organometálicos substituem os fragmentos isolobares do grupo dos elementos representativos. Por exemplo, derivados organometálicos de B_5H_9 foram sintetizados (Figura 15.17). Cálculos sobre o derivado de ferro apoiam a opinião de que $Fe(CO)_3$ neste composto liga-se de um modo isolobar com BH.³³ Em ambos os fragmentos, os orbitais envolvidos na estrutura da ligação dentro do *cluster* são semelhantes (Figura 15.18). Em BH, os orbitais que participam na ligação estrutural são (a) um híbrido sp_z que aponta para o centro do poliedro (similar aos orbitais que participam na ligação da simetria A_{1g} em $B_6H_6^{2-}$ na Figura 15.13) e (b) dos orbitais p_x e p_y tangenciais à superfície do *cluster*. Em $Fe(CO)_3$ um híbrido de $sp_zd_z^2$ aponta em direção ao centro, e orbitais híbridos pd são orientados tangencialmente à superfície do *cluster*.

Existem muitos metaloboranos e metalocarboranos. Exemplos selecionados com estruturas *closo* encontram-se na Tabela 15.10.

Carboranos e boranos aniônicos podem ligar-se aos metais por semelhança com ligantes orgânicos cíclicos. Por exemplo, *nido* carboranos de fórmula $C_2B_9H_{11}^{2-}$ têm lóbulos orbitais p , apontando para o sítio “desaparecido” do icosaedro (lembre-se que a *nido* estrutura corresponde a uma *closo* estrutura, nesse caso, o icosaedro de 12 vértices, com falta de um vértice). Esse

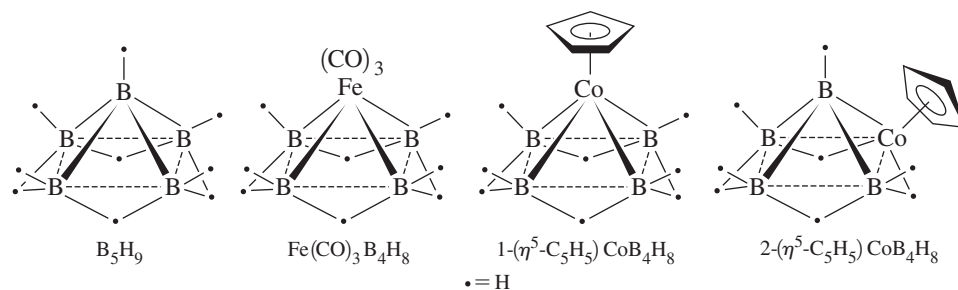


FIGURA 15.17 Organometálicos derivados de B_5H_9 .

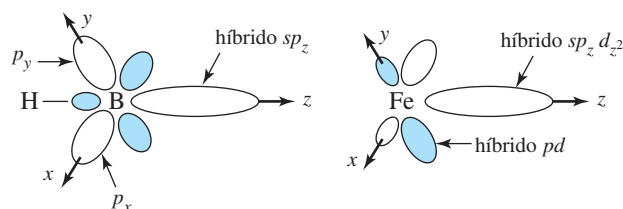


FIGURA 15.18 Orbitais dos fragmentos isolobares BH e $Fe(CO)_3$.

TABELA 15.10 Metaloboranos e metalocarboranos com estruturas *closo*

Número de átomos na estrutura	Forma	Exemplos
6	Octaedro	$B_4H_6(CoCp)_2$ $C_2B_3H_5Fe(CO)_3$
7	Pentagonal bipiramidal	$C_2B_4H_6Ni(PPh_3)_2$ $C_2B_3H_5(CoCp)_2$
8	Dodecaedro	$C_2B_4H_4[(CH_3)_2Sn]CoCp$
9	Antiprisma quadrado encapuzado	$C_2B_6H_8Pt(PMe_3)_2$ $C_2B_3H_7(CoCp)_2$
10	Antiprisma quadrado biencapuzado	$[B_9H_9NiCp]^-$ $CB_7H_8(CoCp)(NiCp)$
11	Octadecaedro	$[CB_9H_{10}CoCp]^-$ $C_2B_8H_{10}IrH(PPh_3)_2$
12	Icosaedro	$C_2B_7H_9(CoCp)_3$ $C_2B_9H_{11}Ru(CO)_3$

arranjo de orbitais p pode ser comparado com os orbitais p do anel ciclopentadienila (**Figura 15.19**).

FIGURA 15.19 Comparação de isômeros de $C_2B_9H_{11}^{2-}$ com $C_5H_5^-$.

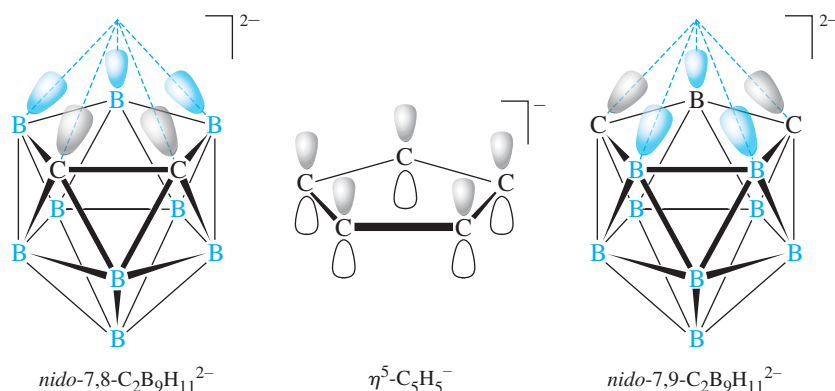
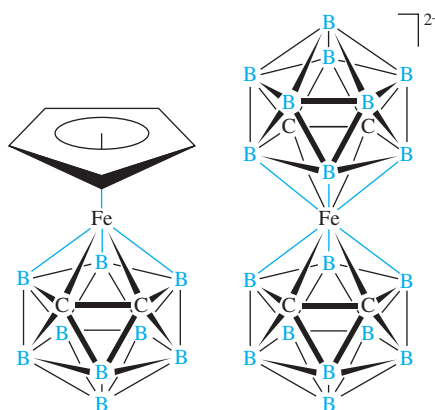


FIGURA 15.20 Análogos carboranos do ferroceno.



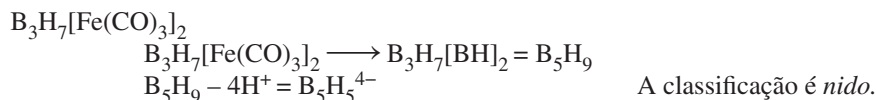
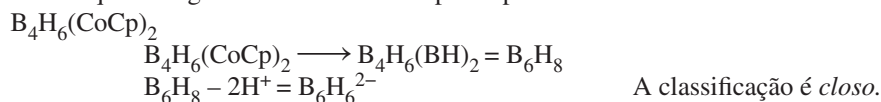
Embora a comparação entre esses ligantes não seja exata, a semelhança é suficiente de modo que $C_2B_9H_{11}^{2-}$ pode ligar-se ao ferro para formar um análogo carborano do ferroceno, $[Fe(\eta^5-C_2B_9H_{11})_2]^{2-}$. Um composto sanduíche misto ligante contendo um carborano e um ligante ciclopentadienila, $[Fe(\eta^5-C_2B_9H_{11})(\eta^5-C_5H_5)]$, também já foi sintetizado (**Figura 15.20**).³⁴ Muitos complexos de metais de transição com ligantes borano e carborano são conhecidos.³⁵

Metalboranos e metalocarboranos podem ser classificados estruturalmente usando um procedimento idêntico ao método para boranos e seus derivados do grupo dos elementos representativos. Para classificar os derivados de borano com fragmentos contendo metal de transição, é conveniente determinar quantos elétrons o fragmento contendo metal precisa para satisfazer o requisito da regra dos 18 elétrons. Esse fragmento pode ser considerado equivalente a um fragmento de BH_x , precisando do mesmo número de elétrons para satisfazer a regra do octeto. Por exemplo, um fragmento de 14 elétrons como $Co(\eta^5-C_5H_5)$ tem falta de 4 elétrons para chegar em 18. Esse fragmento pode ser considerado como o equivalente do fragmento BH de 4 elétrons, que tem falta de quatro elétrons para chegar em um octeto. Aqui são mostrados exemplos de fragmentos organometálicos e seus fragmentos BH_x isolobares correspondentes:

Elétrons de valência no fragmento organometálico	Exemplo	Substituir por
13	$Mn(CO)_3$	B
14	$Co(\eta^5-Cp)$	BH
15	$Co(CO)_3$	BH_2
16	$Fe(CO)_4$	BH_3

EXEMPLO 15.7

Classifique os seguintes metaloboranos pelo tipo estrutural.



EXERCÍCIO 15.6 Classifique os seguintes metaloboranos pelo tipo estrutural:

- $\text{C}_2\text{B}_7\text{H}_9(\text{CoCp})_3$
- $\text{C}_2\text{B}_4\text{H}_6\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2$

15.4.4 Clusters carbonila

Muitos *clusters* carbonila têm estruturas semelhantes às dos boranos. Em que medida a abordagem usada para descrever a ligação nos boranos é aplicável à ligação nos *clusters* carbonila e em outros *clusters*?

De acordo com Wade, os elétrons de valência em um *cluster* podem ser atribuídos à estrutura e à ligação metal-ligante.³⁶

$$\begin{array}{l} \text{o número total de elétrons} \\ \text{de valência em} \\ \text{cluster} \end{array} = \begin{array}{l} \text{número de elétrons envol-} \\ \text{vidos na ligação da estru-} \\ \text{tura} \end{array} + \begin{array}{l} \text{números de elétrons envolvi-} \\ \text{dos na ligação metal-ligante} \end{array}$$

Como já vimos, o número de elétrons envolvidos na ligação da estrutura nos boranos está relacionado com a classificação da estrutura como *closo*, *nido*, *aracno*, *hipo* ou *klado*. Rearranjando-se essa equação teremos:

$$\begin{array}{l} \text{o número de elétrons} \\ \text{envolvidos na ligação} \\ \text{da estrutura} \end{array} = \begin{array}{l} \text{número total de elétrons} \\ \text{de valência no cluster} \end{array} - \begin{array}{l} \text{número de elétrons} \\ \text{envolvidos na ligação} \\ \text{metal-ligante} \end{array}$$

Para um *closo* borano, um par de elétrons é atribuído a uma ligação boro-hidrogênio em cada boro. Os demais pares de elétrons de valência são pares ligantes da estrutura. Para um *closo* complexo carbonila de metais de transição Wade sugere que seis pares de elétrons por metais estejam envolvidos na ligação metal-carbonila (para todas as carbonilas em um metal), ou seja, não ligantes e, portanto, indisponíveis para participação na ligação da estrutura. Um *closo cluster* de metal-carbonila tem mais cinco pares de elétrons por átomo da estrutura, ou mais 10 elétrons, do que o borano correspondente. Um análogo metal-carbonila de *closo*- $\text{B}_6\text{H}_6^{2-}$, que tem 26 elétrons de valência, portanto, precisaria de um total de 86 elétrons de valência para adotar uma *closo* estrutura. Um *cluster* de 86 elétrons que satisfaz essa exigência é $\text{Co}_6(\text{CO})_{16}$, que tem uma estrutura octaédrica semelhante à $\text{B}_6\text{H}_6^{2-}$. Como no caso dos boranos, *nido* estruturas correspondem às geometrias *closo*, das quais um vértice está vazio, estruturas *aracno* tem falta de dois vértices e assim por diante.

Uma maneira mais simples de comparar as contagens de elétrons nos boranos e nos *clusters* de metal de transição é considerar os números diferentes dos orbitais de valência disponíveis para os átomos da estrutura. Metais de transição, com nove orbitais de valência (um *s*, três *p* e cinco orbitais *d*), têm mais cinco orbitais disponíveis para a ligação do que o boro, que tem apenas quatro orbitais de valência. Esses cinco orbitais extras, quando preenchidos em consequência da ligação na estrutura e com os ligantes circundantes, dá uma contagem de elétrons com mais 10 elétrons por átomo da estrutura. Consequentemente, uma regra prática e útil é aumentar a exigência de elétrons do *cluster* em 10 por átomo da estrutura ao substituir um boro por um átomo de metal de transição. No exemplo citado anteriormente, a substituição dos seis boro em *closo*- $\text{B}_6\text{H}_6^{2-}$ por seis cobaltos deve, portanto, aumentar a contagem de elé-

trons de 26 para 86 para um *closo cluster* de cobalto comparável. $\text{Co}_6(\text{CO})_{16}$, um *cluster* de 86 elétrons, cumpre essa exigência.

As contagens de elétrons de valência correspondentes às diversas classificações estruturais para o grupo dos elementos representativos e *clusters* de metais de transição são resumidas na **Tabela 15.11**.³⁷ Nessa tabela, n designa o número de átomos da estrutura.

Exemplos de *closo*, *nido* e *aracno* boranos e *clusters* de metais de transição são apresentados na **Tabela 15.12**. Os *clusters* $[\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}]^{2-}$ e $\text{Os}_5\text{C}(\text{CO})_{15}$ têm átomos metálicos que formam os mesmos formatos que os átomos de boro em B_4H_{10} e B_5H_9 , respectivamente, mas os átomos de carbono por si desempenham um papel vital em estabelecer a contagem de elétrons de valência esperada. Esses *clusters* são discutidos na Seção 15.4.5. *Clusters* de metais de transição formalmente contendo sete pares ligantes de estrutura metal de metal estão entre os mais comuns. Exemplos que ilustram a diversidade estrutural desses *clusters* se encontram na **Tabela 15.13** e na **Figura 15.21**.

TABELA 15.11 Contagem de elétrons em *clusters* do grupo dos elementos representativos e de metais de transição

Tipo de estrutura	Cluster do grupo dos elementos representativos	Cluster de metal de transição
<i>Closo</i>	$4n + 2$	$14n + 2$
<i>Nido</i>	$4n + 4$	$14n + 4$
<i>Aracno</i>	$4n + 6$	$14n + 6$
<i>Hipo</i>	$4n + 8$	$14n + 8$

TABELA 15.12 *Closo*, *nido* e *aracno* boranos e *clusters* de metais de transição

Átomos no Cluster	Vértices no poliedro principal	Pares de elétrons de estrutura	Elétrons de Valência (boranos)				Elétrons de Valência (Clusters de metais de transição)			
			<i>Closo</i>	<i>Nido</i>	<i>Aracno</i>	Exemplos	<i>Closo</i>	<i>Nido</i>	<i>Aracno</i>	Exemplos
4	4	5	18				58			
	5	6		20		B_4H_7^-		60		$\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$
	6	7			22	B_4H_{10}			62	$[\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}]^{2-}$
5	5	6	22			$\text{C}_2\text{B}_3\text{H}_5$	72			$\text{Os}_5(\text{CO})_{16}$
	6	7		24		B_5H_9		74		$\text{Os}_5\text{C}(\text{CO})_{15}$
	7	8			26	B_5H_{11}			76	$[\text{Ni}_5(\text{CO})_{12}]^{2-}$
6	6	7	26			$\text{B}_6\text{H}_6^{2-}$	86			$\text{Co}_6(\text{CO})_{16}$
	7	8		28		B_6H_{10}		88		$\text{Os}_6(\text{CO})_{17}[\text{P}(\text{OMe})_3]_3$
	8	9			30	B_6H_{12}			90	

TABELA 15.13 *Clusters* contendo formalmente sete pares ligantes de estrutura metal-metal

Número de átomos de estrutura	Tipo de estrutura	Forma	Exemplos
7	<i>Closo</i> ^a encapuzado	Octaedro encapuzado	$[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$
			$\text{Os}_7(\text{CO})_{21}$
6	<i>Closo</i>	Octaedro	$\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$
			$\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{17}$
6	<i>Nido</i> ^a encapuzado	Piramidal quadrado encapuzado	$\text{H}_2\text{Os}_6(\text{CO})_{18}$

(continua)

TABELA 15.13 Clusters contendo formalmente sete pares ligantes de estrutura metal-metal (cont.)

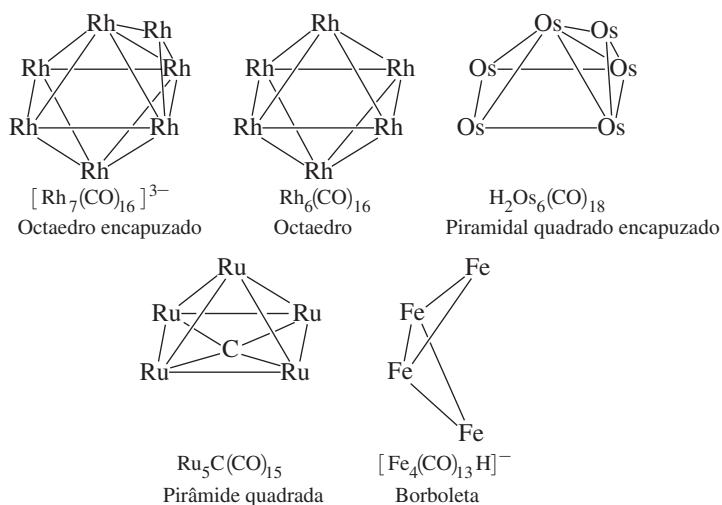
Número de átomos de estrutura	Tipo de estrutura	Forma	Exemplos
5	<i>Nido</i>	Pirâmide quadrada	$\text{Ru}_5\text{C}(\text{CO})_{15}$
4	<i>Aracno</i>	Borboleta	$[\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}\text{H}]^{-\text{b}}$

Fonte: dados de "Some Bonding Considerations," em B. F. G. Johnson, ed., *Transition Metal Clusters*, p. 232.

^a Um *cluster* *closo* encapsulado tem uma contagem de elétrons de valência equivalente a B_nH_n neutro. Um *cluster nido* encapsulado tem a mesma contagem de elétrons que um *cluster closo*.

^b Este complexo tem uma contagem de elétrons que se encaixa em uma estrutura *nido*, mas adapta-se à estrutura de borboleta esperada para *aracno*. Esse é um dos muitos exemplos em que a estrutura de *clusters* metais não é prevista com precisão pelas regras de Wade. Limitações das regras de Wade são discutidas em R. N. Grimes, "Metallacarboranes and Metallaboranes," in G. Wilkinson, F. G. A. Stone e W. Abel, eds., *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 1, Pergamon Press, Elmsford, NY, 1982, p. 473.

As previsões das estruturas dos *clusters* carbonila de metais de transição usando as regras de Wade não são infalíveis. Por exemplo, os *clusters* $\text{M}_4(\text{CO})_{12}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$) têm 60 elétrons de valência e está previsto que sejam *nido* complexos ($14n + 4$ elétrons de valência). Uma *nido* estrutura corresponderia a uma estrutura de trigonal bipiramidal de origem com uma posição vacante. Estudos cristalográficos por raios X, entretanto, mostraram que esses complexos têm núcleos metálicos tetraédricos.

**FIGURA 15.21** Núcleos metálicos para *clusters* contendo sete pares ligantes na estrutura.

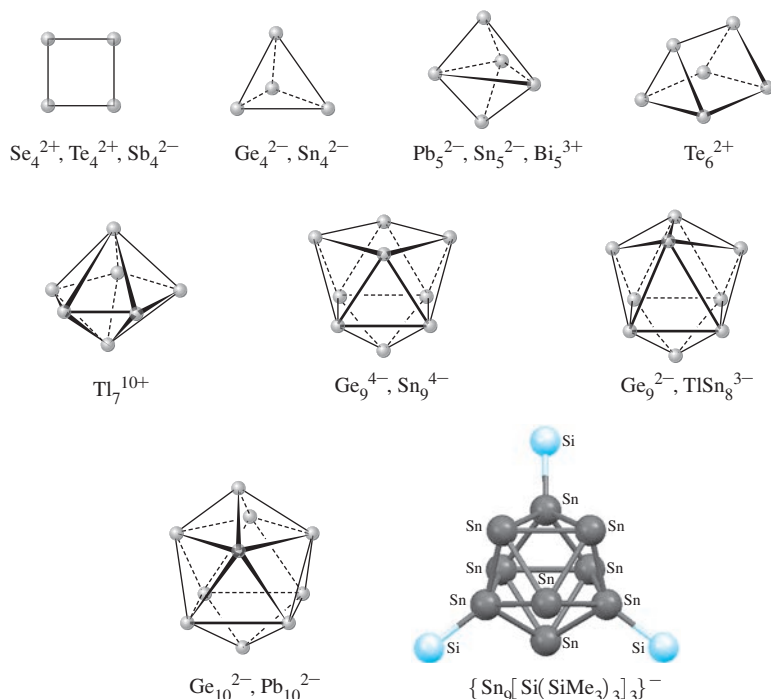
Clusters iônicos dos elementos do grupo dos elementos representativos também podem ser classificados por uma abordagem semelhante à utilizada para outros *clusters*. Muitos desses *clusters* são conhecidos;⁸ às vezes são chamados **íons Zintl**. Exemplos são mostrados na Figura 15.22. Em alguns casos, os íons Zintl têm grupos adicionais fora do núcleo central, como mostrado no íon final na Figura 15.22, $\{\text{Sn}_9[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_3\}^{-}$.³⁹

EXEMPLO 15.8

Classifique os seguintes *clusters* do grupo dos elementos representativos:

- Pb_5^{2-} : Contagem total de elétrons de valência = 22 (incluindo todos os 4 elétrons de valência por Pb, mais 2 elétrons para a carga). Como $n = 5$, a contagem total de elétrons = $4n + 2$; a classificação é *closo*. (Ver Tabela 15.11.)
- Sn_9^{4-} : Número total de elétrons de valência = 40. Para $n = 9$, a contagem de elétrons = $4n + 4$; a classificação é *nido*. A estrutura, conforme mostrado na Figura 15.22, tem um vértice ausente.
- Sb_4^{2-} : Número total de elétrons de valência = 22. Para $4n + 6$. A classificação é *aracno*. A estrutura quadrada deste íon (Figura 15.22) corresponde a um octaedro com dois vértices faltando.

FIGURA 15.22 *Clusters* iônicos dos elementos do grupo representativo (ions Zintl). (Estruturas moleculares geradas com dados CIF.)



EXERCÍCIO 15.7 Classifique os seguintes *clusters* do grupo dos elementos representativos:

- a. Ge_9^{2-}
- b. Bi_5^{3+}

Uma extensão das regras de Wade foi descrita para contagem de elétrons em boranos, heteroboranos, metaloboranos, outros *clusters* e até mesmo metalocenos.⁴⁰ Essa abordagem, chamada de **regra mno**, afirma que para uma estrutura de *cluster* fechado ser estável, deve haver $m + n + o$ pares de elétrons esqueléticos estruturais, onde

m = número de poliedros condensados (ligados)

n = número total de vértices

o = número de pontes de átomo único entre dois poliedros

Um quarto termo, p deve ser adicionado para estruturas com vértices faltando:

p = número de vértices faltantes (por exemplo, $p = 1$ para *nido*, $p = 2$ para *aracno*)

Essa abordagem foi desenvolvida especialmente para aplicação em estruturas macropoliédricas, *clusters* envolvendo poliedros ligados, e muitos exemplos foram descritos.⁴¹ Ela é mais bem ilustrada por alguns exemplos.

EXEMPLO 15.9

Determine o número de pares de elétrons da estrutura previstos pela regra *mno* do seguinte: $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ (ver Figura 15.15)

m : Essa estrutura consiste de um único poliedro. $m = 1$

n : Cada átomo de boro no poliedro está em um vértice. $n = 12$

o : Não há pontes entre os poliedros. $o = 0$

p : A estrutura é *closo*, então $p = 0$.

$m + n + o = 13$ pares de elétrons

$(\eta^5\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2\text{Fe}^{2-}$ (ver Figura 15.20)

m: Essa estrutura tem dois poliedros ligados. $m = 2$

n: Todos os carbonos, boros e o Fe estão nos vértices. $n = 23$

o: O átomo de Fe serve para unir os poliedros por pontes. $o = 1$

p: A estrutura é *closo*, então $p = 0$.

$$m + n + o = 26 \text{ pares de elétrons}$$

Ferroceno, $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$ (ver Figura 13.5)

m: A estrutura pode ser vista como dois poliedros ligados (pirâmides pentagonais). $m = 2$

n: Cada átomo na estrutura é um vértice. $n = 11$

o: O átomo de ferro serve para unir os poliedros por pontes. $o = 1$

p: A estrutura não é *closo*. O topo ou o fundo podem ser vistos como uma estrutura pentagonal bipiramidal com a falta de um vértice. A classificação é *nido* para cada poliedro ligado.

$$p = 2 \text{ (uma face aberta por poliedro)}$$

$$m + n + o + p = 16 \text{ pares de elétrons}$$

EXERCÍCIO 15.8 Determine o número de pares de elétrons da estrutura previstos pela regra *mno* do seguinte:

a. $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})$ (ver Figura 15.20)

b. *nido* $-7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}^{2-}$ (ver Figura 15.19)

15.4.5 Clusters carbono-centrados

Muitos compostos foram sintetizados, muitas vezes fortuitamente, nos quais um ou mais átomos foram parcialmente ou completamente encapsulados dentro dos *clusters* de metal. Os mais comuns foram os *clusters* carbono-centrados, chamados também *clusters* carbeto ou carbido, com o carbono exibindo números de coordenação e geometrias não encontradas em moléculas orgânicas clássicas. Exemplos dessas geometrias de coordenação incomuns são mostrados na **Figura 15.23**.

Átomos encapsulados contribuem com seus elétrons de valência para a contagem total de elétrons. Por exemplo, o carbono contribui com seus 4 elétrons de valência em $\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{17}$ para dar um total de 86 elétrons, correspondente a uma contagem de elétrons *closo* (Tabela 15.12).

Como o carbono pode, com apenas quatro orbitais de valência, formar ligações com mais de quatro átomos de metal de transição circundantes? $\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{17}$, com um núcleo central de simetria O_h , é um exemplo útil. O orbital $2s$ do carbono tem simetria A_{1g} e os orbitais $2p$ tem simetria T_{1u} no grupo de pontos O_h . O núcleo de Ru_6 octaédrico tem orbitais ligantes de estrutura de mesma simetria que $\text{B}_6\text{H}_6^{2-}$ descrito anteriormente neste capítulo (ver Figura 15.13): um grupo orbital A_{1g} dirigido centralmente e dois conjuntos de orbitais, orientados tangencialmente ao núcleo, de simetria T_{1u} e T_{2g} . Portanto, há duas maneiras pelas quais a harmonia de simetria está correta para as interações entre o carbono e o núcleo Ru_6 : as interações de simetria A_{1g} e T_{1u} , mostradas na **Figura 15.24** (os orbitais T_{2g} participam da ligação Ru—Ru, mas não da ligação com o carbono central). O resultado final é a formação de quatro orbitais ligantes C—Ru, ocupados por pares de elétrons no *cluster* e quatro orbitais antiligantes desocupados.⁴²

EXERCÍCIO 15.9 Classifique os seguintes *clusters* pelo tipo estrutural:

a. $[\text{Re}_7\text{C}(\text{CO})_{21}]^{3-}$

b. $[\text{Fe}_4\text{N}(\text{CO})_{12}]^-$

FIGURA 15.23 *Clusters* de carboneto. Ligantes CO foram omitidos para facilitar o entendimento.

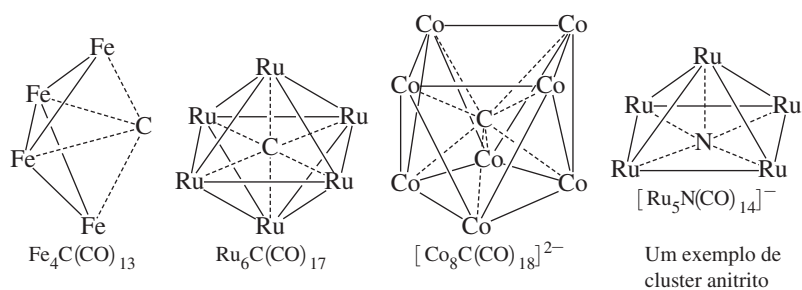


FIGURA 15.24 Interações ligantes entre o carbono central e Ru_6 octaédrico.

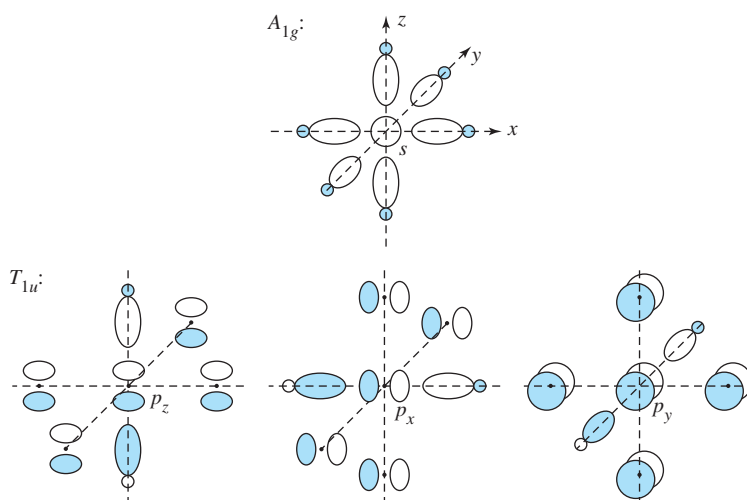
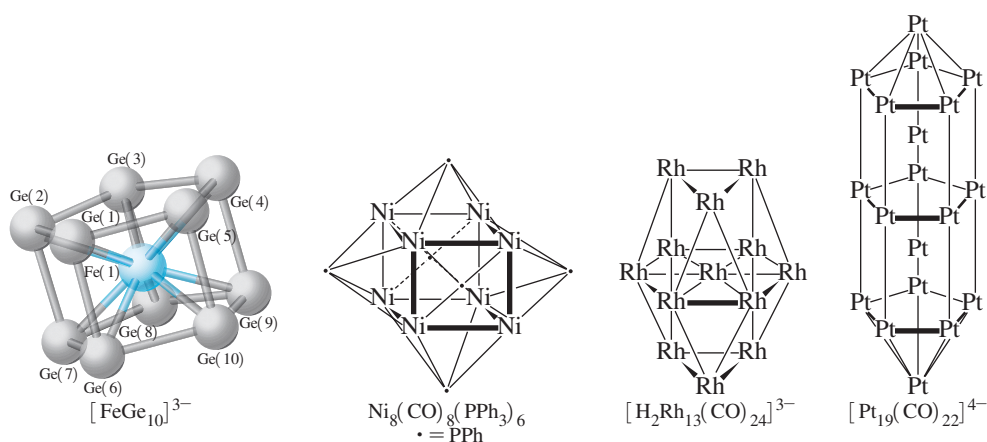


FIGURA 15.25 Exemplos de *clusters* grandes. Ligantes CO e hidreto foram omitidos para mostrar mais claramente a ligação metal-metal.



Um exemplo particularmente interessante do encapsulamento é aquele de um átomo do ferro dentro de um íon de Zintl prismático pentagonal, $[\text{FeGe}_{10}]^{3-}$ (**Figura 15.25**). Esse íon é formado a partir do sal de potássio da espécie de Zintl Ge_9^{4-} e $\text{Fe}(\text{2,6-Mes}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2$ (mes = mesitila) na presença de 2,2,2-cript. O cript e o solvente, etilenodiamino, também estão presentes no cristal. $[\text{FeGe}_{10}]^{3-}$ foi comparado ao íon $[\text{Ti}(\eta^5\text{-P}_5)_2]^{2-}$ (ver Seção 15.2.2), com diferenças significativas observadas na estrutura e na ligação, apesar de sua similaridade em aparência.⁴³

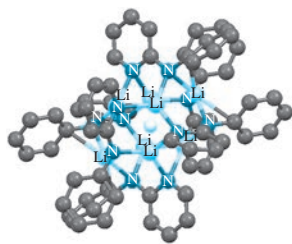


FIGURA 15.26 Um íon hidreto em uma gaiola de oito íons de lítio. (Estruturas moleculares geradas com dados CIF, com átomos de hidrogênio omitidos para facilitar o entendimento.)

15.4.6 Comentários adicionais sobre os *clusters*

Como já vimos, *clusters* de metais de transição podem adotar uma grande variedade de geometrias e podem envolver ligações metal-metal de até 5ª ordem. Os *clusters* podem também incluir poliedros muito maiores do que os mostrados até agora no presente capítulo; os poliedros ligados através de vértices, arestas ou faces; e podem se estender em redes tridimensionais. Exemplos desses tipos de *clusters* são dados na Figura 15.25. Até mesmo um exemplo de um *cluster* de hidreto-centrado, com um íon hidreto dentro de uma gaiola de oito íons de lítio, foi relatado (**Figura 15.26**).⁴⁴

Referências

1. J. E. Ellis, *J. Chem. Educ.*, **1976**, 53, 2.
2. R. Hoffmann, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1982**, 21, 711; veja também H.-J. Krause, *Z. Chem.*, **1988**, 28, 129.
3. M. Poliakoff, J. J. Turner, *J. Chem. Soc. A*, **1971**, 2403.
4. H. G. Raubenheimer, H. Schmidbauer, *Organometallics*, **2012**, 31, 2507.
5. M. Baudler, S. Akpapgolou, D. Ouzounis, F. Wasgestian, B. Meinigke, H. Budzikiewicz, H. Münster, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1988**, 27, 280.
6. O. J. Scherer, T. Brück, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1987**, 26, 59.
7. D. G. Evans, D. M. P. Mingos, *J. Organomet. Chem.*, **1982**, 232, 171.
8. A. G. Orpen, A. V. Rivera, E. G. Bryan, D. Pippard, G. Sheldrick, K. D. Rouse, *Chem. Commun.*, **1978**, 723.
9. B. F. G. Johnson, D. A. Kaner, J. Lewis, P. R. Raithby, *J. Organomet. Chem.*, **1981**, 215, C33.
10. P. J. Fischer, V. G. Young, Jr., J. E. Ellis, *Chem. Commun.*, **1997**, 1249.
11. A. Davison, J. E. Ellis, *J. Organomet. Chem.*, **1971**, 36, 113.
12. (a) Cp*Pt(CH₃)₃; S. Roth, V. Ramamoorthy, P. R. Sharp, *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 3345. (b) Cp*Pt(ZnCp*)₃; T. Boler mann, K. Freitag, C. Gemel, R. W. Seidel, R. A. Fischer, *Organometallics*, **2011**, 30, 4123. (c) Ir[C₄H₄]Cl(CS)(PPh₃)₂; G. R. Clark, P. M. Johns, W. R. Roper, L. J. Wright, *Organometallics*, **2008**, 27, 451.
13. (a) G. Cavigliasso, T. Lovell, R. Stranger, *Dalton Trans.*, **2006**, 2017. (b) G. Cavigliasso, P. Comba, R. Stranger, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 6734.
14. F. A. Cotton, *Chem. Soc. Rev.*, **1975**, 4, 27.
15. F. A. Cotton, L. M. Daniels, E. A. Hillard, C. A. Murillo, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 2466. Veja também F. A. Cotton, C. A. Murillo, R. A. Walton, Eds., *Multiple Bonds between Metal Atoms*, Springer Science and Business Media, New York, 2005, pp. 71–74.
16. F. A. Cotton, *Chem. Soc. Rev.*, **1983**, 12, 35.
17. T. Nguyen, A. D. Sutton, M. Brynda, J. C. Fetting, G. J. Long, P. P. Power, *Science*, **2005**, 310, 844.
18. G. Frenking, *Science*, **2005**, 310, 796; U. Radius, F. Breher, *Angew., Int. Ed.*, **2006**, 45, 3006.
19. K. A. Kreisel, G. P. A. Yap, O. Dmitrenko, C. R. Landis, K. H. Theopold, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 14162.
20. Y.-C. Tsai, C.-W. Hsu, J.-S. K. Yu, G.-H. Lee, Y. Wang, T.-S. Kuo, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2008**, 47, 7250.
21. A. Noor, R. Kempe, *Chem. Rec.*, **2010**, 10, 413; A. Noor, G. Glatz, R. Müller, M. Kaupp, S. Demeshko, R. Kempe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2009**, 635, 1149.
22. Y.-C. Tsai, H.-Z. Chen, C.-C. Chang, J.-S. K. Yu, G.-H. Lee, Y. Wang, T.-S. Kuo, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 12534.
23. G. Merino, K. J. Donald, J. S. D'Acchioli, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 15295; M. Brynda, L. Gagliardi, B. O. Roos, *Chem. Phys. Lett.*, **2009**, 471, 1; D. B. DuPré, *J. Chem. Phys. A*, **2009**, 113, 1559; G. La Macchia, G. Li Manni, T. K. Todorova, M. Brynda, F. Aquilante, B. O. Moss, L. Gagliardi, *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 5216.
24. J. Shen, G. A. P. Yap, J.-P. Werner e K. H. Theopold, *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 12191; R. Kempe, C. Schwarzmaier, A. Noor, G. Glatz, M. Zabel, A. Y. Timoshkin, B. M. Cossairt, C. C. Cummins, M. Scheer, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2011**, 50, 7283.
25. K. Wade, *Electron Deficient Compounds*, Thomas Nelson & Sons, London, 1971.
26. K. Wade, "Some Bonding Considerations," in B. F. G. Johnson, ed., *Transition Metal Clusters*, John Wiley & Sons, New York, 1980, p. 217.
27. Z. Chen, R. B. King, *Chem. Rev.*, **2005**, 105, 3613.
28. K. Srinivasu, S. K. Ghosh, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, 115, 1450; S. Li., M. Willis; P. Jena, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 114, 16849.
29. E. L. Crossley, H. Y. V. Ching, J. A. Ioppolo e L. M. Rendina, *Bioinorganic Medicinal Chemistry*, Wiley-VCH: Weinheim, 2011, p. 298; A. H. Soloway, W. Tjarks, B. A. Barnum, F. -G. Rong, R. F. Barth, I. M. Codongi, J. G. Wilson, *Chem. Rev.*, **1998**, 98, 1515.
30. E. J. M. Hamilton, H. T. Leung, R. G. Kultyshev, X. Chen, E. A. Meyers, S. G. Shore, *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 2374.
31. K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **1976**, 18, 1–66.
32. F. Issa, M. Kassiou, L. M. Rendina, *Chem. Rev.*, **2011**, 111, 5701.
33. R. L. DeKock, T. P. Fehlner, *Polyhedron*, **1982**, 1, 521.
34. M. F. Hawthorne, D. C. Young, P. A. Wegner, *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, 87, 1818.
35. K. P. Callahan, M. F. Hawthorne, *Adv. Organomet. Chem.*, **1976**, 14, 145.
36. K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **1980**, 18, 1.
37. D. M. P. Mingos, *Acc. Chem. Res.*, **1984**, 17, 311.
38. J. D. Corbett, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2000**, 39, 670.
39. C. Schrenk, M. Neumaier, A. Schnepf, *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 3989.
40. E. D. Jemmis, M. M. Balakrishnarajan, P. D. Pancharatna, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 4313.
41. E. D. Jemmis, M. M. Balakrishnarajan, P. D. Pancharatna, *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 93.
42. G. A. Olah, G. K. S. Prakash, R. E. Williams, L. D. Field, and K. Wade, *Hypercarbon Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, 1987, pp. 123–133.
43. B. Zhou, M. S. Denning, D. L. Kays, J. M. Goicoechea, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 2802.
44. D. R. Armstrong, W. Clegg, R. P. Davies, S. T. Liddle, D. J. Linton, P. R. Raithby, R. Snaith, A. E. H. Wheatley, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1999**, 38, 3367.

Referências gerais

Uma referência clássica sobre os paralelos entre o grupo dos elementos representativos e a química dos organometálicos é o discurso de 1982 do Nobel Roald Hoffmann, o "Building Bridges between Inorganic and Organic Chemistry," in *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1982**, 21, 711–724, que descreve em detalhes a analogia isolobar. Outro trabalho muito útil é John Ellis's "The Teaching of Organometallic Chemistry to Undergraduates," in *J. Chem. Educ.*, **1976**, 53, 2–6. K. Wade's, *Electron Deficient Compounds*, Thomas Nelson, New

York, 1971, de K. Wade fornece descrições detalhadas da ligação em boranos e compostos relacionados. Metalocarboranos foram revistos extensivamente por R. N. Grimes em E. W. Abel, F. G. A. Stone e G. Wilkinson, editors, *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Pergamon Press, Oxford, 1995, Vol. 1, Chapter 9, pp. 373–430. Tópicos relacionados a ligações múltiplas entre átomos metálicos são discutidos em detalhes em F. A. Cotton e R. A. Walton's, *Multiple Bonds between Metal Atoms*, 3rd ed., Springer Science and Business

Media, Inc., New York, 2005. Uma revisão útil dos íons Zintl e *clusters* relacionados é fornecida em Scharfe S, Kraus F, Stegmaier S. Scharfe, F. Kraus, S. Stegmaier, A. Schier, and T. F. Fässler, "Zintl Ions, Cage Compounds, and Intermetalloid Clusters of Group 14 and Group 15 Elements," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, 3630–3670.

Problemas

15.1 Preveja os seguintes produtos:

- $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10} + \text{Br}_2 \longrightarrow$
- $\text{HCCl}_3 + \text{excesso } [\text{Co}(\text{CO})_4]^- \longrightarrow$
- $\text{Co}_2(\text{CO})_8 + (\text{SCN})_2 \longrightarrow$
- $\text{Co}_2(\text{CO})_8 + \text{C}_6\text{H}_5\text{—C}\equiv\text{C—C}_6\text{H}_5$ (o produto tem uma ligação simples Co—Co)
- $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10} + [\eta^5\text{—C}_5\text{H}_5]\text{Fe}(\text{CO})_2]_2 \longrightarrow$

15.2 Proponha fragmentos orgânicos que são isolobares com:

- $\text{Tc}(\text{CO})_5$
- $[\text{Re}(\text{CO})_4]^-$
- $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$
- $[\text{CpFe}(\eta^6\text{—C}_6\text{H}_6)]^+$
- $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^+$
- $\text{Os}_2(\text{CO})_8$ (Encontre uma molécula orgânica isolobar com esta molécula dimérica.)

15.3 Proponha dois fragmentos organometálicos não mencionados neste capítulo que sejam isolobares com:

- CH_3
- CH
- CH_3^+
- CH_3^-
- $(\eta^5\text{—C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2$
- $\text{Sn}(\text{CH}_3)_2$

15.4 Proponha uma molécula organometálica que seja isolobar com cada uma das seguintes opções:

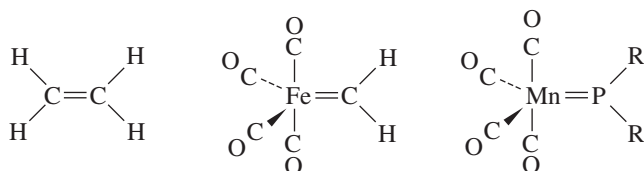
- Etileno
- P_4
- Ciclobutano
- S_8

15.5 Hidretos como NaBH_4 e LiAlH_4 reagiram com os complexos $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)]^+$, $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ e $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]^+$ (Ver P. Michaud, C. Lapinte, D. Astruc, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **1983**, 415, 97.)

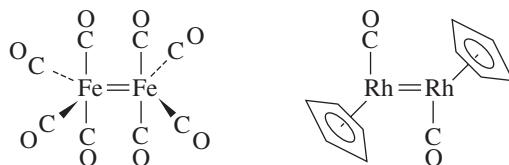
- Mostre que estes complexos são isolobares.
- Preveja os produtos das reações destes complexos com reagentes hidreto.

15.6 Hoffmann descreveu as seguintes moléculas como compostas de fragmentos isolobares. Subdivida as moléculas em fragmentos e mostre que os fragmentos são isolobares.

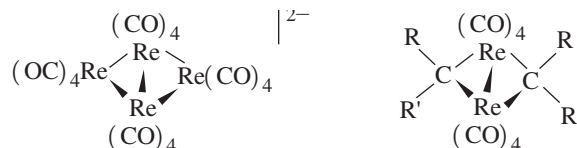
a.



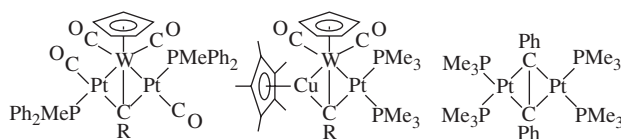
b.



c.



15.7 Verifique que os seguintes compostos são formados de fragmentos isolobares:

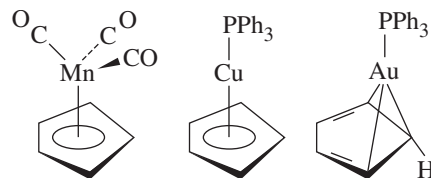


(Ver G. A. Carriedo, J. A. K. Howard, F. G. A. Stone, *J. Organomet. Chem.*, **1983**, 250, C28.)

15.8 Cálculos relacionados sobre os fragmentos $\text{Mn}(\text{CO})_5$, $\text{Mn}(\text{CO})_3$, $\text{Cu}(\text{PH}_3)_3$ e $\text{Au}(\text{PH}_3)_3$ mostraram que as energias de seus orbitais híbridos, isoladamente ocupados, situam-se na ordem $\text{Au}(\text{PH}_3)_3 > \text{Cu}(\text{PH}_3)_3 > \text{Mn}(\text{CO})_3 > \text{Mn}(\text{CO})_5$.

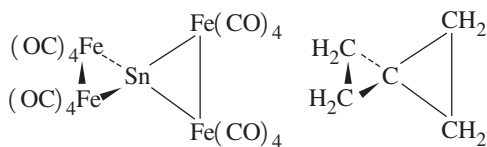
a. No composto $(\text{OC})_5\text{Mn—Au}(\text{PH}_3)_3$, você esperaria que os elétrons na ligação Mn—Au fossem polarizados na direção de Mn ou Au? Por quê? (Dica: desenhe um diagrama de nível de energia para o orbital molecular formado entre Mn e Au.)

b. O fragmento de $\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3$ liga-se a C_5H_5 de maneira semelhante ao fragmento isolobar $\text{Mn}(\text{CO})_3$. No entanto, a geometria do complexo $\text{Au}(\text{PPh}_3)_3$ correspondente é significativamente diferente:



Sugira uma explicação. (Ver D. G. Evans, D. M. P. Mingos, *J. Organomet. Chem.*, **1982**, 232, 171.)

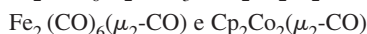
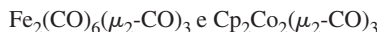
15.9 a. Um átomo de estanho pode fazer pontes com dois grupos $\text{Fe}_2(\text{CO})_8$ em uma estrutura semelhante a do espiropentano. Mostre que essas duas moléculas são compostas de fragmentos isolobares.



- b. O estanho também pode fazer ponte com dois fragmentos $\text{Mn}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)$. O composto formado tem Mn—Sn—Mn dispostos linearmente. Explique esse arranjo linear. (Dica: encontre um hidrocarboneto isolobar a este composto. Ver W. A. Herrmann, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1986**, 25, 56.)

15.10 O fragmento AuPPh_3 é isolobar ao átomo de hidrogênio. Além disso, os análogos dos íons instáveis CH_5^+ , CH_6^{2+} e CH_7^{3+} podem ser preparados usando AuPPh_3 em vez de H. Preveja as estruturas dos análogos AuPPh_3 destes íons e sugira uma explicação para a sua estabilidade. (Dica: ver G. A. Olah, G. Rasul, *Acc. Chem. Res.*, **1997**, 25, 56, e referências contidas nele.)

15.11 Foi previsto que os fragmentos isolobares $\text{Fe}(\text{CO})_3$ e CpCo formam uma variedade de complexos carbonila análogos, por exemplo:



Em cada caso, está previsto que o composto de cobalto tenha uma ligação metal-metal substancialmente menor do que o composto de ferro análogo, mesmo que as ordens de ligação dos compostos relacionados sejam as mesmas. Sugira duas explicações para esse fenômeno. (Ver H. Wang, Y. Xie, R. B. King, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 11646.)

15.12 Os orbitais moleculares do conhecido complexo $[\text{Ti}(\eta^5\text{-P}_5)_2]^{2-}$, o fragmento $[\text{Ti}(\eta^5\text{-P}_5)]^-$ e *ciclo-P₅*⁻ foram calculados.

- Compare as interações orbitais entre os orbitais *d* de Ti e *P₅*⁻ com as interações correspondentes entre orbitais *d* do Fe e ciclopentadieno (Figura 13.28).
- Das espécies $[\text{Ti}(\eta^5\text{-P}_5)_2]^{2-}$, $[\text{Ti}(\eta^5\text{-P}_5)]^-$ e *P₅*⁻ qual tem a maior distância P—P? Por quê?

(Ver Z.-Z. Liu, W.-Q. Tian, J.-K. Feng, G. Zhang, W.-Q. Li, *J. Phys. Chem. A*, **2005**, 109, 5645.)

15.13 A unidade C_2 pode formar pontes entre metais de transição. Por exemplo, $(\text{CO})_5\text{Mn}(\mu_2\text{-C}_2)\text{Mn}(\text{CO})_5$ foi relatado. (Ver P. Belanzoni, N. Re, A. Sgamellotti, C. Floriani, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 4773.)

- Mostre como dois fragmentos $\text{Mn}(\text{CO})_5$ podem interagir de uma forma σ com um ligante C_2 em ponte.
- Mostre como as interações π podem ocorrer entre C_2 e os fragmentos $\text{Mn}(\text{CO})_5$, com $\text{Mn}(\text{CO})_5$, usando orbitais *não* envolvidos nas interações σ .
- Compare seus resultados com aqueles relatados na literatura.

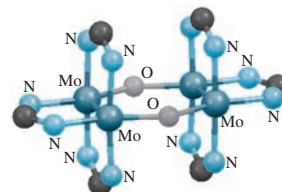
15.14 O complexo $\text{Mo}_2(\text{NMe}_2)_6$ (Me = metila) contém uma ligação tripla metal-metal. Você prevê que essa molécula seja mais provavelmente eclipsada ou alternada? Explique.

15.15 Em $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$, os orbitais $d_{x^2-y^2}$ do rênio interagem fortemente com os ligantes. Para uma unidade ReCl_4 neste íon, esboce os quatro grupos de orbitais dos ligantes cloreto (considere um orbital doador σ por Cl). Identifique o grupo de orbital de simetria adequada para interagir com os orbitais $d_{x^2-y^2}$ do rênio.

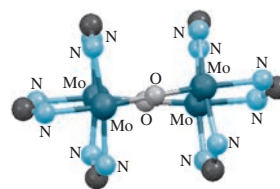
15.16 $[\text{Tc}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ tem uma ordem de ligação maior do que $[\text{Tc}_2\text{Cl}_8]^{3-}$, no entanto, a distância da ligação Tc—Tc em $[\text{Tc}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ é maior. Sugira uma explicação. (Dica: ver F. A. Cotton, *Chem. Soc. Rev.*, **1983**, 122, 35 ou F. A. Cotton e R. A. Walton, *Multiple Bonds between Metal Atoms*, Clarendon Press, Oxford, 1993, pp. 122–123.)

15.17 Ordens de ligação formais às vezes podem ser enganosas. Por exemplo, $[\text{Re}_2\text{Cl}_9]^-$, que tem uma ordem de ligação metal-metal de 3,0, tem uma ligação Re—Re maior (270,4 pm) do que $[\text{Re}_2\text{Cl}_9]^{2-}$, (247,3 pm), que tem uma ordem de ligação de 2,5. Explique a ligação mais curta em $[\text{Re}_2\text{Cl}_9]^{2-}$. (Dica: ver G. A. Heath, J. E. McGrady, R. G. Raptis, A. C. Willis, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 6838.)

15.18 Os compostos de molibdênio $[\text{Mo}_2(\text{DTolF})_3]_2(\mu\text{-OH})_2$, **1**, e $[\text{Mo}_2(\text{DTolF})_3]_2(\mu\text{-O})_2$, **2**, têm estruturas nucleares semelhantes, como mostrado (DTolF = $[(p\text{-tolil})\text{NC}(\text{H})\text{N}(p\text{-tolil})]^-$). A distância molibdênio-molibdênio em **2** (214,0 pm) é ligeiramente maior que a distância comparável em **1** (210,7 pm). Sugira uma explicação para essa diferença. Os hidrogênios e os anéis de tolueno são omitidos para mostrar mais claramente a ligação ao Mo. (F. A. Cotton, L. M. Daniels, I. Guimet, R. W. Henning, G. T. Jordan IV, C. Lin, C. A. Murillo, A. J. Schultz, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 12531.)



1 $[\text{Mo}_2(\text{DTolF})_3]_2(\mu\text{-OH})_2$

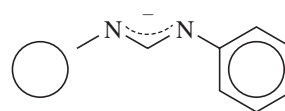


2 $[\text{Mo}_2(\text{DTolF})_3]_2(\mu\text{-O})_2$

15.19 O complexo diferro $\text{Fe}_2(\text{DPhF})_3$ (DPhF = difenilforamidinato) tem sete elétrons desemparelhados. Os cálculos indicam que a ordem das energias dos orbitais moleculares resultantes das interações orbitais *d* é diferente da Figura 15.9: $\sigma \pi \pi^* \sigma^* \delta \delta^*$ em ordem crescente de energia.

- Quais são os estados de oxidação formais dos átomos de ferro?
- Justifique os sete elétrons desemparelhados.

(C. M. Zall, D. Zhrebetskyy, A. L. Dzubak, E. Bill, L. Gagliardi, C. C. Lu, *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 728.)



DPhF

15.20 A aplicação de um ligante guanidinato “esticamente aperfeiçoado” era considerada essencial para impor a distância de ligação Cr—Cr mais curta conhecida (A. Noor; G. Glatz; R. Müller; M. Kaupp; S. Demeshko; R. Kempe, *Z. Anorg.*

Allg. Chem., **2009**, 635, 1149). Use os esboços nesta referência para discutir as características estéricas e eletrônicas dos aminopiridinatos, amidinatos e guanidinatos que resultam em comprimentos de ligação Cr—Cr variáveis. Como a medição da suscetibilidade magnética para o complexo dicromo representado nessa referência apoia uma estrutura eletrônica compatível com uma ligação quártupla?

15.21 Um objetivo de se explorar a reatividade dos complexos dicromo com a ligação quártupla proposta é obter dados adicionais para oferecer suporte a essas ordens de ligação elevadas.

- Com relação a isso, $[\text{H}^{\text{L}}\text{iPrCr}]_2$ ($\text{H}^{\text{L}}\text{iPr} = \text{Ar}-\text{N}=\text{C}(\text{H})-(\text{H})\text{C}=\text{N}-\text{Ar}$, com $\text{Ar} = 2,6\text{-diisopropilfenil}$) (Figura 15.11(b)) reage com alcino interno para produzir adutos 1:1 (J. Shen, G. P. A. Yap, J.-P. Werner, K.H. Theopold, *Chem., Commun.*, **2011**, 47, 12191). O produto da reação com $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3$ apoia uma ligação quártupla no complexo dicromo inicial? Forneça argumentos com base em dados cristalográficos e ordens de ligação calculadas.
- A reação de $[\text{H}^{\text{L}}\text{iPrCr}]_2$ com acetileno dá um produto que tem uma distância Cr—Cr de 192,5 pm e um ligante HCCH em ponte com uma distância C—C de 132,6 pm (o acetileno livre tem uma distância C—C de 120,5 pm). Justifique o aumento em ambas as distâncias Cr—Cr e C—C conforme o produto é formado.

15.22 Usando o sistema de coordenadas da Figura 15.12, para $\text{B}_6\text{H}_6^{2-}$, faça o seguinte:

- Mostre que os orbitais p_z dos boro têm coletivamente a mesma simetria que os orbitais s (gere uma representação baseada nos seis orbitais p_z dos boro, e faça o mesmo para os seis orbitais s).
- Mostre que essas representações se reduzem para $A_{1g} + E_g + T_{1u}$.
- Mostre que os orbitais p_x e p_y dos boro formam orbitais moleculares de simetria T_{2g} e T_{1u} .

15.23 Para o *cluster* *closo* $\text{B}_7\text{H}_7^{2-}$, que tem simetria D_{5h} , verifique se existem 8 pares de elétrons ligantes de estrutura.

15.24 Classifique as seguintes moléculas como *closo*, *nido* ou *aracno*:

- $\text{C}_2\text{B}_3\text{H}_7$
- B_6H_{12}
- $\text{B}_{11}\text{H}_{11}^{2-}$
- $\text{C}_3\text{B}_5\text{H}_7$
- $\text{CB}_{10}\text{H}_{13}^-$
- $\text{B}_{10}\text{H}_{14}^{2-}$

15.25 Classifique as seguintes moléculas como *closo*, *nido* ou *aracno*:

- $\text{SB}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$
- $\text{NCB}_{10}\text{H}_{11}$
- $\text{SiC}_2\text{B}_4\text{H}_{10}$
- $\text{As}_2\text{C}_2\text{B}_7\text{H}_9$
- $\text{PCB}_9\text{H}_{11}^-$

15.26 Classifique as seguintes moléculas como *closo* ou *nido*:

- $\text{B}_3\text{H}_8\text{Mn}(\text{CO})_3$
- $\text{B}_4\text{H}_6(\text{CoCp})_2$
- $\text{C}_2\text{B}_7\text{H}_{11}\text{CoCp}$
- $\text{B}_5\text{H}_{10}\text{FeCp}$
- $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}\text{Ru}(\text{CO})_3$

15.27 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ tetraédrico pode ser usado como a estrutura de referência para os fragmentos $\text{Ni}(\text{CO})_3$, $\text{Ni}(\text{CO})_2$ e $\text{Ni}(\text{CO})$.

- Determine as fórmulas dos fragmentos hidrocarboneto de metano para cada um desses fragmentos de carbonila níquel.

Determine x para os *clusters* *closo* contendo $\text{Ni}(\text{CO})$ e fragmentos de $\text{Ni}(\text{CO})_2$:

- $[\text{Bi}_3\text{Ni}_4(\text{CO})_6]^x$
- $[\text{Bi}_x\text{Ni}_4(\text{CO})_6]^{2-}$

(J. M. Goicoechea, M. W. Hull, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 7885.)

15.28 As tentativas de construir metaloboranos através de reações de expansão de *cluster* com complexos carbonila metal às vezes resultam em produtos inesperados. Por exemplo, a reação de $\text{B}_3\text{H}_7(\text{Cp}^*\text{RuH})_2$ e $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3$ resulta em $\text{B}_2\text{H}_6(\text{Cp}^*\text{RuCO})_2$ sem qualquer incorporação do fragmento $\text{Mo}(\text{CO})_3$ (K. Geetharani; S. K. Bose; B. Varghese; S. Ghosh, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 11357). Classifique estes metaloboranos como *closo*, *nido* ou *aracno*. $\text{B}_2\text{H}_6(\text{Cp}^*\text{RuCO})_2$ reage da mesma forma com as carbonilas do Grupo 7 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ e $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$? Faça um esboço dos produtos dessas reações (K. Geetharani; S. K. Bose, S. Sahoo, B. Varghese; S. M. Mobin, S. Ghosh, *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 5824).

15.29 Este capítulo trata separadamente das ligações metal-metal e dos metaloboranos, mas a reação de $[\text{Cp}^*\text{MoCl}_4]$ e LiBH_4 , seguida por termólise com pó de telúrio em tolueno produz um metaloborano com ligações metal-metal, $[(\text{Cp}^*\text{Mo})_4\text{B}_4\text{H}_4(\mu_4\text{-BH})_3]$ (A. Thakur, S. Sahoo, S. Ghosh, *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 7940). Que características estruturais aparentemente impedem BH encapuzado de algumas das faces do cubano? O espectro RMN ^{11}B de $[(\text{Cp}^*\text{Mo})_4\text{B}_4\text{H}_4(\mu_4\text{-BH})_3]$ é compatível com a presença de sete átomos de boro. Apresentava três ressonâncias com proporção 2:2:3. Esboce a estrutura abreviada do cubano fornecido no Gráfico 1 desta referência e nomeie cada átomo do boro com seu desvio químico. Os dados de RMN também indicam dois ambientes Cp^* . O que diferencia os fragmentos MoCp^* que conduzem a esta característica espectral?

15.30 A reação de $[\text{Fe}(\eta^6\text{-areno})]^{2+}$ e $\text{Ti}_2[\text{nido-7,8-}\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]$ resulta no deslocamento do areno e na formação de $[\text{1-}(\eta^6\text{-areno})\text{-closo-1,2,3-FeC}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]$ onde o número de substituintes metila no areno varia de 1 a 6 (B. Štíbr, M. Bakardjiev, J. Holub, A. Růžicka, Z. Padělková, P. Štěpnička, *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 3097). Explique por que o rendimento do produto era menor para os complexos pentametilbenzeno e hexametilbenzeno. Forneça quatro tendências exclusivas (espectroscópicas e eletroquímicas) que foram correlacionadas com a crescente substituição de metila no areno.

15.31 Classifique as seguintes moléculas como *closo*, *nido* ou *aracno*:

- Ge_9^{4-}
- InBi_3^{2-}
- Bi_8^{2+}

15.32 Os complexos com íons Zintl como ligantes possuem estruturas intrigantes. Um estudo inicial relatou que a reação de K_3E_7 ($\text{E} = \text{P, As, Sb}$) com fontes de $\text{M}(\text{CO})_3$ ($\text{M} = \text{Cr, Mo, W}$), em presença de criptante [2.2.2] resulta em $[\text{K}(2.2.2)]_3[\text{M}(\text{CO})_3(\text{E}7)]$ (S. Charles, B. W. Eichhorn, A. L. Rheingold, S. G. Bott, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 8077). Por que essas reações requerem criptante [2.2.2] para serem bem-sucedidas? Discuta as habilidades doadoras- π relativas desses íons Zintl para o fragmento de $\text{Cr}(\text{CO})_3$. (Dica: use dados IV $\nu(\text{CO})$.) Que tendência é observada nos espectros eletrônicos para a série $[\text{K}(2.2.2)]_3[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{E}_7)]$? Explique resumidamente por que essa tendên-

cia parece razoável com base em como ela é atribuída. Esses triânions podem ser protonados para produzir diânions. Faça o esboço de $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{HSb}_7)]^{2-}$ para indicar com clareza o sítio protonado.

- 15.33** Os íons Zintl estão sendo explorados para reações de ativação de pequenas moléculas. O íon de Zintl do grupo 15 protonado, $[\text{HP}_7]^{2-}$ realiza a hidrofosfinação de carbodiimidas, $\text{RN}=\text{C}=\text{NR}$ ($\text{R} = 2,6$ -diisopropilfenil, ^iPr , Cy) para produzir íons de Zintl amidina funcionalizados $[\text{P}_7\text{C}(\text{NHR})(\text{NR})]^{2-}$ (TR. S. P. Turbervill, J. M. Goicoechea, *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 1470; R. S. P. Turbervill, J. M. Goicoechea, *Organometallics*, **2012**, 31, 2452). Forneça duas observações que apoiam a hipótese de que o passo de protonação é um processo intramolecular. Desenhe a estrutura de Lewis de $[\text{HP}_7]^{2-}$ que indicam os átomos de fósforo carregados negativamente e, em seguida, use o formalismo de setas para descrever o mecanismo de hidrofosfinação proposto para um $\text{RN}=\text{C}=\text{NR}$ geral.

- 15.34** Determine o número de pares de elétrons esqueléticos previstos pela regra *mno* do seguinte:

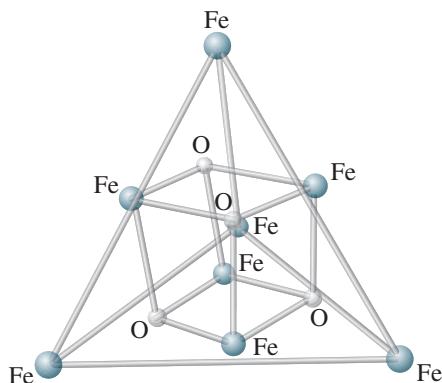
- aracno*- B_5H_{11}
- $1-(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{CoB}_4\text{H}_{10}$ (ver Figura 15.17)
- $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})$ (ver Figura 15.20)

- 15.35** Atribua os grupos de pontos das seguintes estruturas do presente capítulo:

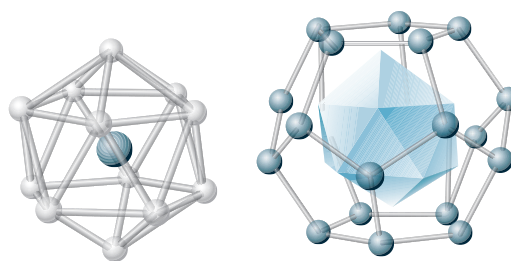
- O símbolo isolobar
- Os metalocenos com anéis P_5 , mostrados na Figura 15.5
- $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ e $[\text{Os}_2\text{Cl}_8]^{2-}$
- Um orbital T_{2g} de $\text{B}_6\text{H}_6^{2-}$ mostrado na Figura 15.13
- O *nido* borano no centro inferior da Figura 15.15
- Os análogos carboranos do ferroceno, mostrados na Figura 15.20
- Te_6^{2+} e Ge_9^{4-} na Figura 15.22

- 15.36** Atribua os grupos de pontos:

- O núcleo do *cluster* ferro(III) $[\text{Fe}_8\text{O}_4(\text{sao})_8(\text{py})_4] \cdot 4\text{py}$ (são = salicilaldoxima; py = piridina), que tem uma estrutura do cubano Fe_4O_4 dentro de um tetraedro Fe_4 . (Ver I. A. Gass, C. J. Milios, A. G. Whittaker, F. P. A. Fabiani, S. Parsons, M. Murrie, S. P. Perlepes, E. K. Brechin, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 5281.)



- O íon $[\text{As}@\text{Ni}_{12}@\text{As}_{20}]^{3-}$ que contém um átomo As no centro de um icosaedro Ni_{12} , que por sua vez, é cercado por um dodecaedro As_{20} . (Ver B. W. Eichhorn, *Science*, **2003**, 300, 778.)



Os problemas a seguir requerem o uso do software de modelagem molecular.

- 15.37** Foi relatado que o ligante P_5^- age como um aceptor mais forte do que $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5^-$.

- Usando a abordagem de grupo de orbitais como para o ferroceno (ver Figura 13.27), faça um esboço dos grupos de orbitais que surgem dos anéis P_5 . Em seguida, mostre como os grupos de orbitais podem interagir com orbitais apropriados em um metal de transição central.
- Com base em seu diagrama, sugira por que o ligante P_5^- pode agir como um aceptor mais forte do que $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5^-$.
- Usando o programa de modelagem molecular, calcule e mostre os orbitais moleculares de $[(\eta^5\text{-P}_5)_2\text{Ti}]^{2-}$. Compare seus resultados com aqueles descritos na literatura para este complexo. (Ver E. Urmezius, W. W. Brennessel, C. J. Cramer, J. E. Ellis, P. von Ragué Schleyer, *Science*, **2002**, 295, 832; uma comparação dos orbitais moleculares de $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5^-$ e P_5^- pode ser encontrada em H.-J. Zhai, L.-S. Wang, A. E. Kuznetsov, A. I. Boldyrev, *J. Phys. Chem. A*, **2002**, 106, 5600.)

- 15.38** Construa os íons $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$ e $\text{Os}_2\text{Cl}_8^{2-}$ (ver Figura 15.7) e calcule e mostre seus orbitais moleculares. Compare esses orbitais com a Figura 15.8, enfocando as ligações metal-metal e as interações orbitais *d* com os ligantes, e classifique os orbitais envolvidos na ligação metal-metal como o σ , π ou δ . Como comparar seus resultados com as ligações quádruplas e triplas relatadas respectivamente para esses íons? (Dependendo do programa utilizado, você pode precisar corrigir os átomos em posição antes de fazer os cálculos dos orbitais, especialmente para $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$. As informações estruturais sobre este íon podem ser encontradas em F. A. Cotton, C. B. Harris, *Inorg. Chem.*, **1965**, 4, 330.)

- 15.39** A ordem de ligação máxima para uma espécie química diatômica foi calculado como sendo seis, por exemplo, em Cr_2 . Que tipos de interações orbitais seriam possíveis nesta molécula? Calcule e mostre os orbitais moleculares para Cr_2 e classifique-os como σ , π ou δ e como ligantes ou antiligantes. Identifique os orbitais atômicos usados em cada orbital molecular. Seus resultados são compatíveis com uma ordem de ligação de seis? (Ver G. Frenking, R. Tonner, *Nature*, **2007**, 446, 276 e referências citadas nele.)

- 15.40** Desenhe *closo*- $\text{B}_6\text{H}_6^{2-}$ (ver Figura 15.12) e calcule seus orbitais moleculares. Identifique e indique o seguinte:

- O orbital tendo a simetria A_{1g} resultante da sobreposição de *p* ou os orbitais híbridos que apontam para o centro do octaedro (ver Figura 15.13).
- Três orbitais que têm a simetria T_{1u} envolvendo interações *pi* entre conjuntos de quatro orbitais *p* do boro.
- Três orbitais tendo simetria T_{2g} envolvendo a sobreposição de conjuntos de quatro orbitais *p* de boro dentro do mesmo plano.

15.41 Desenhe o *cluster* carbono-centrado do núcleo de $\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{17}$ (ver Figura 15.23) e calcule seus orbitais moleculares. Identifique e indique o seguinte:

- O orbital tendo a simetria A_{1g} resultante da sobreposição de p ou os orbitais híbridos que apontam para o centro do octaedro com o orbital $2s$ do carbono (ver Figura 15.24).
- Três orbitais que têm a simetria T_{1u} envolvendo interações π entre conjuntos de quatro orbitais p ou d do rutênio com orbitais $2p$ do carbono.
- Três orbitais tendo simetria T_{2g} envolvendo a sobreposição de conjuntos de quatro orbitais p ou d do boro dentro do mesmo plano.

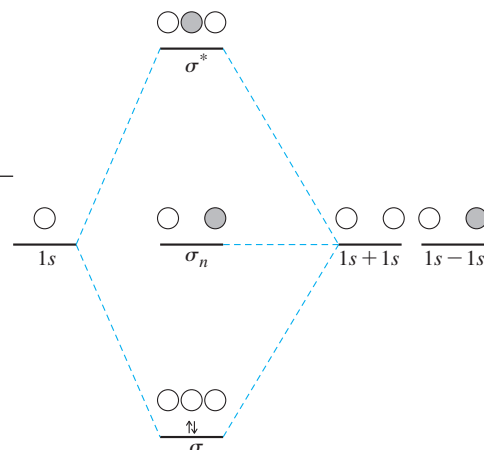
15.42 O *cluster* íon de Zintl $[\text{CoGe}_{10}]^{3-}$ tem geometria prismática pentagonal. Calcule os orbitais moleculares desse íon.

- Identifique os orbitais moleculares chave envolvidos na ligação com cobalto.
- Identifique os orbitais moleculares chave envolvidos na ligação entre os germânios nos anéis.
- Compare a ligação desse *cluster* com a ligação no ferroceno (Seção 13.5.2).

(Ver J.-Q. Wang, S. Stegmaier, T. F. Fässler, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2009**, 48, 1.)

Respostas aos exercícios

Para conferir as respostas dos exercícios *pares* de cada capítulo deste livro, consulte a nossa Sala Virtual, em <sv.pearson.com.br>.



Capítulo 2

$$2.1 \quad E = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right) = R_H \left(\frac{5}{36} \right) = 2,179 \times 10^{-18} \text{ J} \left(\frac{5}{36} \right) = 3,026 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$= 1,097 \times 10^7 \text{ m}^{-1} \left(\frac{5}{36} \right) = 1,524 \times 10^6 \text{ m}^{-1} \times \frac{\text{m}}{100 \text{ cm}} = 1,524 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$$

2.3 As superfícies nodais angulares para um orbital d_{xz} são os planos onde $xz = 0$, o que significa que ou x ou z deve ser zero. Os planos yz e xy satisfazem esta exigência.

2.5 a. Se todos os três elétrons $2p$ têm o mesmo *spin*, como em $\uparrow_1 \uparrow_2 \uparrow_3$ existem três possibilidades de troca (1 e 2, 1 e 3, ou 2 e 3), e sem pares. Em geral, a energia total é $3\Pi_e$. Se houver um elétron desemparelhado, como em $\uparrow\downarrow \uparrow _$, há um elétron com *spin* $\downarrow$ e não há possibilidade de troca; dois elétrons com *spin* $\uparrow$, com possibilidade de uma troca; e um par. No geral, a energia total é $\Pi_e + \Pi_c$. Como Π_e é negativo Π_c é positivo. A configuração com três elétrons desemparelhados tem muito menos energia

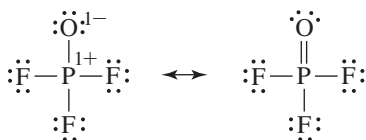
b. Se os três elétrons $2p$ evitam o emparelhamento, mas nem todos têm spins mutuamente paralelos, como em $\uparrow \uparrow \downarrow$ somente os dois elétrons $\uparrow$ podem trocar. A energia total é Π_e . A energia deste estado é intermediária entre as da parte a. É $2\Pi_e$ superior a $\uparrow \uparrow \uparrow$ e inferior a $\uparrow\downarrow \uparrow _$ por Π_c .

2.7

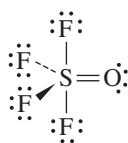
Urânio	Total	7s	5f	6d
Z	92	92	92	92
(1s ²)	2	2	2	2
(2s ² 2p ⁶)	8	8	8	8
(3s ² 3p ⁶)	8	8	8	8
(3d ¹⁰)	10	10	10	10
(4s ² 4p ⁶)	8	8	8	8
(4d ¹⁰)	10	10	10	10
(4f ¹⁴)	14	14	14	14
(5s ² 5p ⁶)	8	8	8	8
(5d ¹⁰)	10	10	10	10
(5f ³)	3	3	2 × 0,35	3
(6s ² 6p ⁶)	8	8 × 0,85		8
(6d ¹)	1	1 × 0,85		
(7s ²)	2	1 × 0,35		
Z*		3,00	13,30	3,00

Capítulo 3

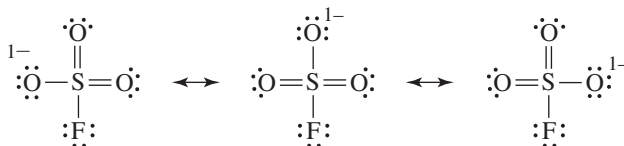
- 3.1** POF_3 : A regra do octeto resulta em ligações simples P—F e P—O . As cargas formais resultam em uma ligação dupla para P=O . A distância real é de 143 pm, consideravelmente mais curto que uma ligação P—O regular (164 pm).



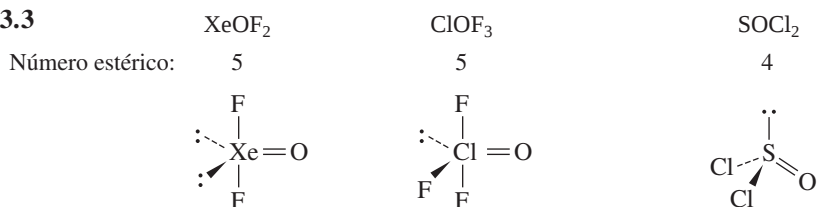
SOF_4 : Essa é uma estrutura trigonal bipiramidal distorcida, com uma ligação dupla S=O e ligação simples S—F são necessárias por argumentos de cargas formais. O curto comprimento de ligação S=O de 141 pm está de acordo.



SO_3F^- : É basicamente uma estrutura tetraédrica, com duas ligações duplas de átomos de oxigênio e ligações simples para o flúor e o terceiro oxigênio. A ordem de ligação S—O é 1,67 e o comprimento de ligação é 143 pm, mais curto que o 149 pm de SO_4^{2-} , que tem uma ordem de ligação de 1,5.



3.3



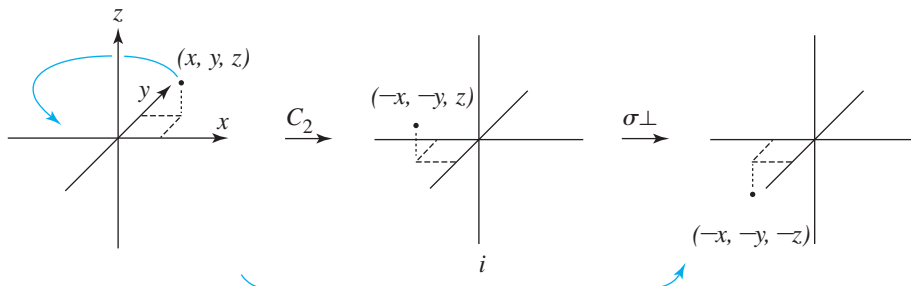
Ângulos: F—Xe—O próxima de 90° $\text{F—Cl—F} < 90^\circ$ $\text{Cl—S—Cl} = < 109,5^\circ$ (exp 96°)
 $\text{F—Cl—O} > 90^\circ$ $\text{Cl—S—O} = < 109,5^\circ$ (exp 106°)

- 3.5**
- Como o flúor é mais eletronegativo que o cloro, os elétrons nas ligações N—F são repelidos mais fortemente para longe do nitrogênio do que os elétrons nas ligações N—Cl . Como resultado, em NF_3 as repulsões entre os pares ligantes próximos do nitrogênio são mais fracas. A repulsão pelo par livre então leva a ângulos F—N—F menores do que os ângulos Cl—N—Cl .
 - Em SOF_4 os pares ligantes de átomos de flúor axiais são repelidos em ângulos de aproximadamente 90° por dois pares ligantes e a ligação dupla com o oxigênio. Por outro lado, os pares ligantes equatoriais se envolvem em interações a 90° apenas com os pares ligantes axiais. Por causa das repulsões globais maiores, as ligações para posições axiais são mais longas.
 - Como os grupos CH_3 são menos eletronegativos que os átomos de iodo, as ligações Te—C são mais polarizadas em direção a Te. Como resultado, os grupos metila ocupam as posições equatoriais, onde há mais espaço e os grupos metila estão mais afastados do par livre.
 - Como o grupo OCH_3 é mais eletronegativo que o grupo CH_3 , OCH_3 puxa mais fortemente elétrons do enxofre, reduzindo as repulsões elétron-elétron em torno

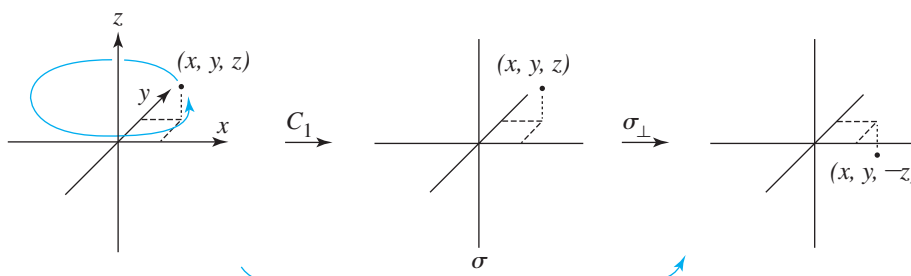
do enxofre. Isso permite que os átomos de oxigênio em $\text{FSO}_2(\text{OCH}_3)$ se separem mais um do outro para minimizar as repulsões dos pares ligantes, dando um ângulo O—S—O maior ($124,4^\circ$ para $\text{FSO}_2(\text{OCH}_3)$, $123,1^\circ$ para $\text{FSO}_2(\text{CH}_3)$).

Capítulo 4

4.1 S_2 é composto de C_2 seguido por $\sigma_\perp$, que é mostrado na figura abaixo como sendo igual a i .



S_1 é composto de C_1 seguido por $\sigma_\perp$, que é mostrado na figura abaixo como sendo igual a σ .



4.3 Diversas das moléculas abaixo têm elementos de simetria além daqueles usados para atribuir o grupo de pontos. Consulte as tabelas de caracteres no Apêndice C para obter uma lista completa para cada grupo de pontos.

N_2F_2 tem um plano especular através de todos os átomos, que fica sobre o plano σ_h , perpendicular ao eixo C_2 através da ligação $\text{N}=\text{N}$. Não há nenhum outro elemento de simetria, então é C_{2h} .

$\text{B}(\text{OH})_3$ também tem um plano especular σ_h , o plano da molécula, perpendicular ao eixo C_3 através do átomo de B. Novamente, não há nenhum outro, então é C_{3h} .

H_2O possui um eixo C_2 no plano do desenho, através do átomo de O e entre os dois átomos de H. Também tem dois planos especulares, um no plano do desenho e o outro perpendicular a ele; em geral, C_{2v} .

PCl_3 possui um eixo C_3 através do átomo de P e equidistante dos três átomos de Cl. Tal como NH_3 , também tem três planos σ_v , cada um através do átomo de P e um dos átomos de Cl; em geral, C_{3v} .

BrF_5 tem um eixo C_4 através do átomo de Br e o átomo de F no plano do desenho, dois planos σ_v (cada um através do átomo de Br, o átomo de F no plano do desenho e dois dos outros átomos de F) e dois planos σ_d entre os átomos de F equatoriais; em geral, C_{4v} .

HF , CO e HCN são todos lineares, com o eixo de rotação infinito através do centro de todos os átomos. Há também um número infinito de planos σ_v , que contêm o eixo C ; em geral, $C_{\infty v}$.

N_2H_4 possui um eixo C_2 perpendicular à ligação N—N e dividindo o ângulo entre os dois pares livres. Não há nenhum outro elemento de simetria, então é C_{2h} .

$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ tem apenas um eixo C_3 , como em NH_3 ou $\text{B}(\text{OH})_3$. A torção dos anéis fenila impede qualquer outra simetria; C_3 .

BF_3 tem um eixo C_3 perpendicular ao plano σ_h da molécula e três eixos C_2 , cada um através do átomo de B e um átomo de F; em geral, D_{3h} .

PtCl_4^{2-} tem um eixo C_4 perpendicular ao plano σ_h da molécula. Também tem quatro eixos C_2 no plano da molécula, dois através de átomos de Cl opostos e dois dividindo os ângulos Cl—Pt—Cl, tornando-se assim D_{4h} .

$\text{Os}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ possui um eixo C_5 através do centro de dois anéis ciclopentadienila e o Os, cinco eixos C_2 paralelos aos anéis e através do átomo de ósmio e um plano σ_h paralelo aos anéis através do átomo de ósmio, para uma determinação D_{5h} .

O benzeno tem um eixo C_6 perpendicular ao plano σ_h do anel e seis eixos C_2 no plano do anel, três através de dois átomos de C cada um e três entre os átomos. Estas são suficientes para torná-lo D_{6h} .

F_2 , N_2 e $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}$ são todos lineares, cada um com um eixo C_∞ através dos átomos. Há também um número infinito de eixos C_2 perpendiculares aos eixos C_∞ e um plano σ_h perpendicular aos eixos C_∞ , suficientes para torná-los $D_{\infty h}$.

O aleno, $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$, tem um eixo C_2 através de três átomos de carbono e dois eixos C_2 perpendiculares à linha dos átomos de carbono, ambos em ângulos de 45° com os planos dos átomos de H. Dois planos espaciais σ_d através de cada combinação H—C—H completam a atribuição de D_{2d} .

$\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_4)_2$ possui um eixo C_4 através dos centros de anéis C_4H_4 e o Ni, quatro eixos C_2 perpendiculares a C_4 através do Ni e quatro planos σ_d , cada um incluindo dois átomos de carbono opostos do mesmo anel e o Ni; em geral, D_{4d} .

$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ possui um eixo C_5 através dos centros dos anéis e o Fe, cinco eixos C_2 perpendiculares aos átomos de carbono e através de Fe, e cinco planos σ_d que incluem o eixo C_5 ; em geral, D_{5d} .

$[\text{Ru}(\text{en})_3]^{2+}$ tem um eixo C_3 perpendicular ao desenho através do Ru e três eixos C_2 no plano do papel, cada um deles com interseção em um anel em no ponto médio e passando através de Ru; em geral, D_3 .

4.5 E: As novas coordenadas são

$$\begin{aligned} x' &= \text{novo } x = x \\ y' &= \text{novo } y = y \\ z' &= \text{novo } z = z \end{aligned} \quad \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \text{matriz de transformação para } E$$

Na notação de matriz,

$$\begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \quad \text{ou} \quad \begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

$\sigma_v'(yz)$: Reflete um ponto com coordenadas (x, y, z) por meio do plano yz .

$$\begin{aligned} x' &= \text{novo } x = -x \\ y' &= \text{novo } y = y \\ z' &= \text{novo } z = z \end{aligned} \quad \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \text{matriz de transformação para } \sigma_v'(yz)$$

Na notação de matriz,

$$\begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -x \\ y \\ z \end{bmatrix} \quad \text{ou} \quad \begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -x \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

4.7 Moléculas quirais podem ter apenas rotações próprias. Os grupos C_1 , C_n e D_n — com os raros grupos T , O e I — satisfazem essa condição.

4.9 A representação redutível (simetria D_{2h}) é:

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
Γ	18	0	0	-2	0	6	2	0

Isso reduz para: $3A_g + 3B_{1g} + 2B_{2g} + B_{3g} + A_u + 2B_{1u} + 3B_{2u} + 3B_{3u}$

Modos translacionais (correspondentes a x , y e z): $B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$

Modos rotacionais (correspondentes a R_x , R_y e R_z): $B_{1g} + B_{2g} + B_{3g}$

Modos vibracionais (todos que permanecem): $3A_g + 2B_{1g} + B_{2g} + A_u + B_{1u} + 2B_{2u} + 2B_{3u}$

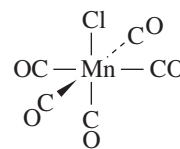
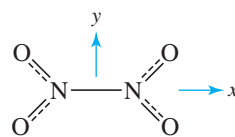
4.11 Os modos vibracionais A_{2u} (correspondente a simetria de z) e ambos E_u (correspondente a simetria de x e y juntos) são IV ativos.

4.13 Considerando somente os modos de estiramento C—O para $Mn(CO)_5$ (somente os vetores entre os átomos C e O):

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	
Γ	5	1	1	3	1	
A_1	1	1	1	1	1	z
A_2	1	1	1	-1	-1	R_z
B_1	1	-1	1	1	-1	
B_2	1	-1	1	-1	1	
E	2	0	-2	0	0	$(x, y) (R_x, R_y)$

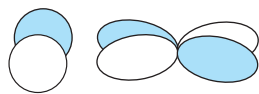
$$\Gamma = 2A_1 + B_1 + E$$

$Mn(CO)_5Cl$ deve ter quatro modos de alongamento ativo IV, dois de A_1 e dois de E . Os modos E são um par degenerado; dão origem a uma única banda infravermelha. O modo de B_1 é IV inativo.



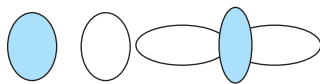
Capítulo 5

5.1 p_x e d_{xz}



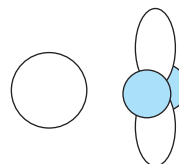
interação π

p_z e d_{z^2}

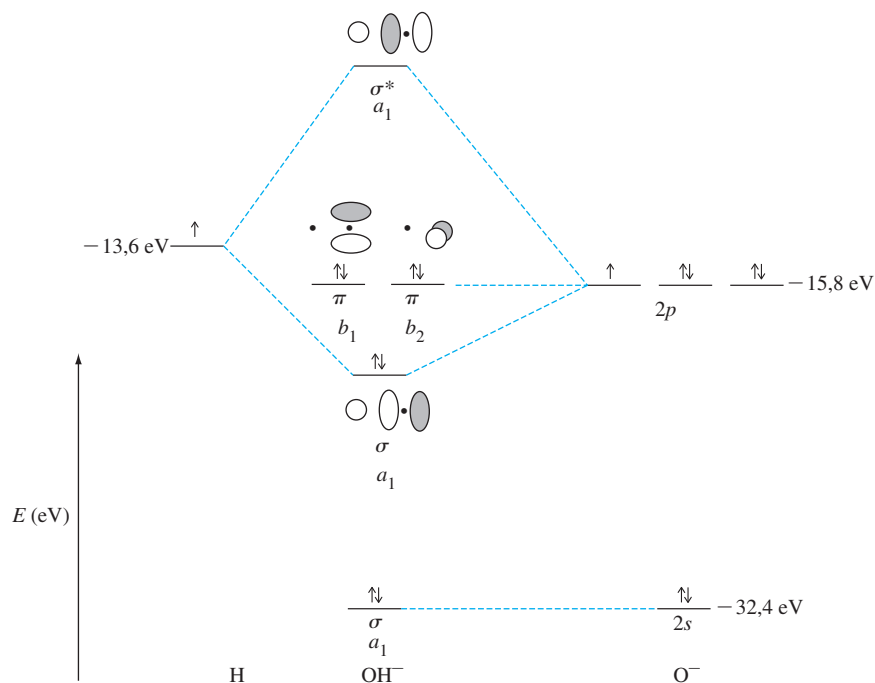


interação σ

s e $d_{x^2-y^2}$



sem interação

5.3 Ligação no íon OH^- 

A harmonia de energia de H 1s e os orbitais 2p de O é razoavelmente bom, mas aquele do 1s de H com 2s de O é pobre. Portanto, orbitais moleculares são formados entre o 1s de H e 2p de O, como mostrado acima (z é o eixo através dos núcleos).

Todos os outros orbitais O são não ligantes, ou por causa da harmonia de energia pobre ou por falta de sobreposição útil.

5.5 Grupo de orbital 1: Cada operação do grupo de ponto D_{2h} transforma o orbital em um idêntico ao original, então o caráter para cada operação é 1, correspondendo à linha superior (A_g) na tabela de caracteres.

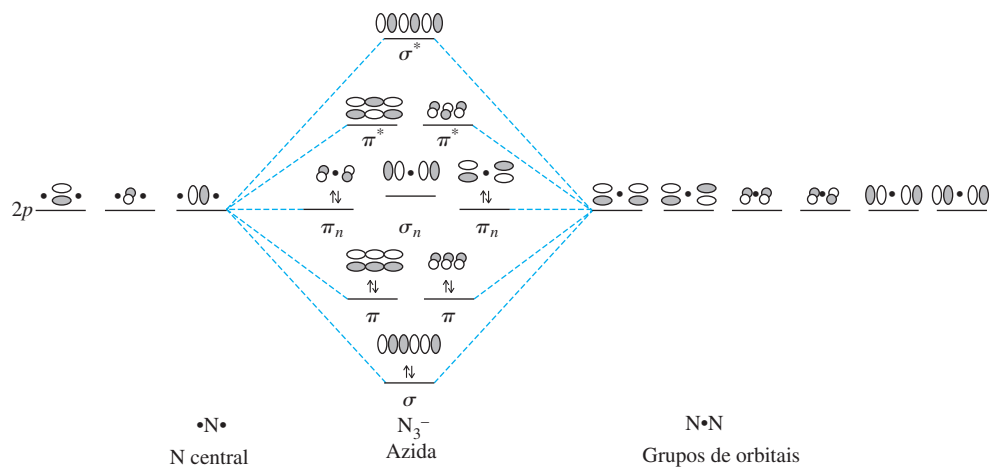
Grupo de orbital 2: Cada operação que transforma este orbital em um idêntico ao original $\odot \cdot \odot \rightarrow \odot \cdot \odot$ tem um caráter de 1, e cada operação que inverte os sinais dos lóbulos $\odot \cdot \odot \rightarrow \ominus \cdot \ominus$ tem um caráter de -1. Quando isto é realizado para todas as oito operações, o resultado corresponde a linha B_{1u} da tabela.

Grupo de orbital 3 tem propriedades de simetria idênticas as do grupo de orbital 1, então também é classificado A_g .

Grupo de orbital 4 tem propriedades de simetria idênticas as do grupo de orbital 2, então também é classificado B_{1u} .

Grupos de orbitais 5 a 8: Conforme descrito para o grupo de orbital 2, operações que resultam em lóbulos orbitais idênticos àqueles do grupo de orbital original fornecem um caráter de 1, e as operações que invertem os sinais dos lóbulos fornecem um caráter de -1. Os resultados para estes quatro grupos orbitais coincidem com os rótulos na Figura 5.18.

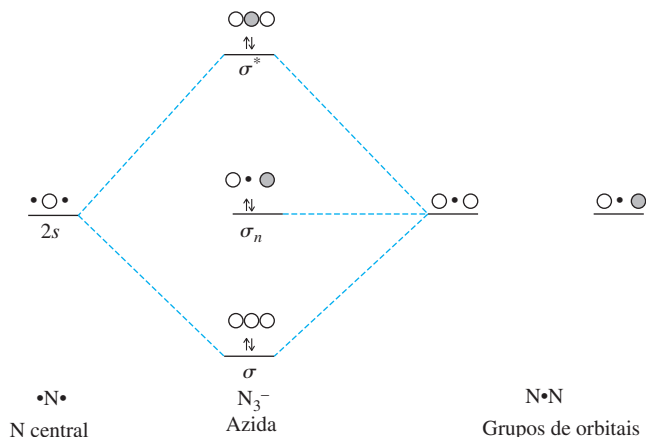
5.7 Os orbitais moleculares de N_3^- diferem daqueles de CO_2 descritos na Seção 5.4.2 porque todos os átomos têm as mesmas energias orbitais iniciais. Portanto, os melhores orbitais são formados por combinações de três orbitais 2s ou três orbitais 2p do mesmo tipo (x , y ou z). O padrão resultante dos orbitais é mostrado no diagrama. Observe que o orbital σ_n é ligeiramente maior em energia que os orbitais π_n como consequência de uma interação antiligante com o orbital 2s do nitrogênio central. Para rótulos de simetria nos orbitais, ver Figura 5.25.



$\bullet\text{N}\bullet$
N central

N_3^-
Azida

$\text{N}\bullet\text{N}$
Grupos de orbitais



$\bullet\text{N}\bullet$
N central

N_3^-
Azida

$\text{N}\bullet\text{N}$
Grupos de orbitais

5.9 Usando H_b conforme definido no sistema de coordenadas na Figura 5.29:

Orbital original	E	C_3	C_3^2	$\sigma_{v(a)}$	$\sigma_{v(b)}$	$\sigma_{v(c)}$
H_b torna-se	H_b	H_c	H_a	H_c	H_b	H_a

As combinações lineares destes orbitais atômicos $1s$ de hidrogênio que correspondem às simetrias das representações irreduzíveis de A_1 , A_2 e E são: $A_1 = 2H_a + 2H_b + 2H_c$; $A_2 = 0$; $E = 2H_b - H_c - H_a$

Uma vez que estes orbitais atômicos $1s$ de hidrogênio são indistinguíveis por simetria, estas combinações lineares são idênticas às obtidas via H_a como base.

- 5.11 a. PF_5 tem uma geometria bipiramidal trigonal com simetria D_{3h} . Os grupos de orbitais para os orbitais $2s$ ou $2p_y$ dos cinco átomos de flúor (os eixos y estão voltados para o P) são encontrados a partir da representação redutível.

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$		
Γ	5	2	1	3	0	3		
A_1'	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2'	1	1	-1	1	1	-1		
E'	2	-1	0	2	-1	0		$(x^2 - y^2, xy)$
A_1''	1	1	1	-1	-1	-1	z	
A_2''	1	1	-1	-1	-1	1		
E''	2	-1	0	-2	1	0		(xz, yz)

A redução para $\Gamma = 2A_1' + E' + A_2''$ pode ser verificada pelos procedimentos usuais. Os orbitais P que correspondem são então $3s$, $3d_{z^2}$, $3p_x$, $3p_y$ e $3p_z$, para os híbridos dsp^3 .

- b. $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ tem uma geometria quadrado-planar e um grupo de pontos D_{4h} . Os quatro grupos de orbitais podem ser encontrados desde a representação redutível, onde $\Gamma = A_{1g} + B_{1g} + E_u$.

D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
Γ	4	0	0	2	0	0	0	4	2	0		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
B_{1g}	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1		$x^2 - y^2$
E_u	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0	(x, y)	

Os orbitais Pt usados na ligação são então o s , d_{z^2} (ambos A_{1g}), $d_{x^2-y^2}$ (B_{1g}), p_x e p_y (E_u). Simetria permite dois conjuntos de híbridos, dsp^2 e d^2p^2 .

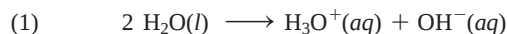
Capítulo 6

6.1 $pK_{\text{ion}} = 34,4$ (Tabela 6.2) $K_{\text{ion}} = [\text{CH}_3\text{CHN}^+][\text{CH}_2\text{CN}^-] = 10^{-34,4}$

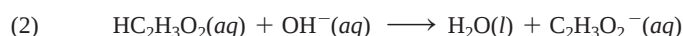
Uma vez que $[\text{CH}_3\text{CHN}^+] = [\text{CH}_2\text{CN}^-]$: $[\text{CH}_3\text{CHN}^+]^2 = 10^{-34,4}$

$$[\text{CH}_3\text{CHN}^+] = 10^{-17,2} = 6,3 \times 10^{-18} \text{ mol L}^{-1}$$

- 6.3 A reação de interesse (3) é: $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2(aq) + \text{H}_2\text{O}(l) \longrightarrow \text{H}_3\text{O}^+(aq) + \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-(aq)$. Uma abordagem é aplicar a lei de Hess. A Reação 3 é a soma das duas reações seguintes:



$$\Delta H_1^\circ = 55,9 \text{ kJ mol}^{-1}; \Delta S_1^\circ = -80,4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}$$



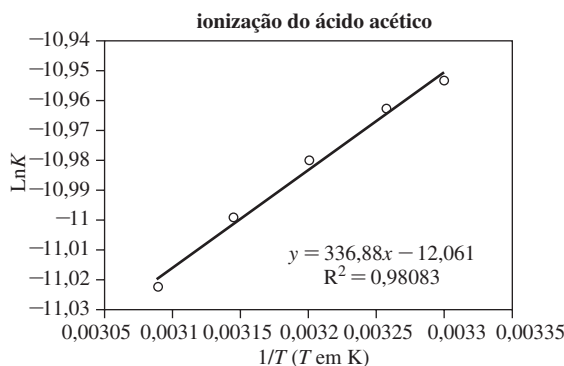
$$\Delta H_2^\circ = -56,3 \text{ kJ mol}^{-1}; \Delta S_2^\circ = -12,0 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}$$

A adição desses valores de ΔH° e ΔS° fornecem os parâmetros termodinâmicos desejados.

$$\Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ = -0,4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S_1^\circ + \Delta S_2^\circ = -92,4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}$$

Outra abordagem é a análise da dependência da temperatura sobre a constante de equilíbrio de ionização ao longo de uma estreita faixa de temperaturas.



Com base na $\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + \frac{\Delta S^\circ}{R}$, ΔH° e ΔS° para a reação 3 pode ser aproximada.

$$-\frac{\Delta H_3^0}{R} = 336,88 \text{ K}$$

$$\Delta H_3^0 = -2,8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\frac{\Delta S_3^0}{R} = -12,061$$

$$\Delta S_3^0 = -100 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}$$

Os valores determinados através da abordagem gráfica são mais negativos que os valores derivados de lei de Hess. A diferença entre os valores de ΔS_3^0 é pequena (cerca de 8%) em relação à diferença entre os valores de ΔH_3^0 (valor de lei de Hess é aproximadamente 14% do valor obtido graficamente). Se os dados para 323 K são removidos (estreitando mais a faixa de temperatura examinada), a equação da linha de melhor ajuste fornece $\Delta H_3^0 = -2,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $\Delta S_3^0 = -99 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}$ uma melhoria modesta em relação aos valores de lei de Hess.

Com bases mais volumosas, os mesmos resultados devem ser vistos, porque BF_3 é menos volumoso e teria menos interferência estérica, independentemente da estrutura da base. Neste caso, o BF_3 é o ácido mais forte tanto em direção a bases impedidas estericamente quanto a bases sem impedimentos estéricos.

- 6.5**
- Cu^{2+} é um ácido suave no limite e vai reagir mais prontamente com NH_3 do que o mais difícil OH^- com o produto $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ em uma solução contendo quantidades significativas de NH_3 e OH^- . Da mesma forma, ela irá reagir mais prontamente com S^{2-} do que com O^{2-} , formando CuS em soluções básicas de sulfeto.
 - Por outro lado, Fe^{3+} é um ácido duro e vai reagir mais prontamente com OH^- e O^{2-} . O produto em amônia básica é $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (aproximadamente; o produto é uma mistura de hidróxido e óxido de $\text{Fe}(\text{III})$ hidratado mal definido. Em solução de sulfeto básica, o mesmo produto $\text{Fe}(\text{OH})_3$ é formado. (Também pode haver alguma redução de $\text{Fe}(\text{III})$ para $\text{Fe}(\text{II})$ e a precipitação da FeS .)
 - O íon prata é um ácido mole e provavelmente combina mais facilmente com PH_3 do que com NH_3 .
 - CO é uma base relativamente mole, Fe^{3+} é um ácido muito duro, Fe^{2+} é um ácido no limite, e Fe é um ácido mole. Portanto, CO mais provavelmente combina eficazmente com $\text{Fe}(\text{I})$ do que com $\text{Fe}(\text{II})$ ou $\text{Fe}(\text{III})$.

6.7 a.

Ácido	E_A	C_A	Base	E_B	C_B	$\Delta H (E)$	$\Delta H (C)$	$\Delta H (total)$
BF_3	9,88	1,62	NH_3	1,36	3,46	-13,44	-5,60	-19,04
			CH_3NH_2	1,30	5,88	-12,84	-9,53	-22,37
			$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	1,09	8,73	-10,77	-14,14	-24,91
			$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	0,808	11,54	-7,98	-18,70	-26,68

b.

Base	E_B	C_B	Ácido	E_A	C_A	$\Delta H (E)$	$\Delta H (C)$	$\Delta H (total)$
Py	1,17	6,40	Me_3B	6,14	1,70	-7,18	-10,88	-18,06
			Me_3Al	16,9	1,43	-19,77	-9,15	-28,92
			Me_3Ga	13,3	0,881	-15,56	-5,64	-21,20

A série de aminas mostra um aumento constante no C_B e diminuição no E_B à medida que grupos metil são adicionados. Os grupos metil empurram elétrons para o N, e os pares solitários de elétrons são então mais disponibilizados para o ácido BF_3 . Como resultado, ligações covalentes para BF_3 ocorrem mais provavelmente com mais grupos metil. Os pares livres das moléculas com menos grupos metil são mantidos mais firmemente, com mais ligação iônica e maior E_B e $\Delta H (E)$. O efeito de covalência é mais forte e tem uma mudança maior em ΔH , então determina a ordem em relação ao total.

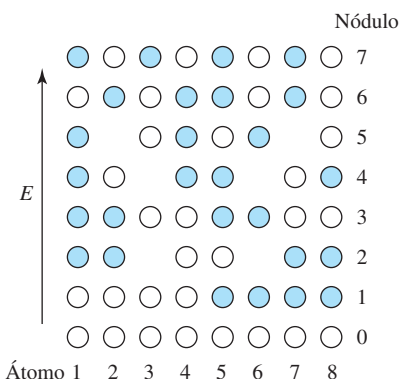
A série B, Al, Ga é menos regular. Possíveis argumentos para Al ser o mais forte em E_A incluem o seguinte:

1. O átomo central maior leva a mais ligação eletrostática e menos ligação covalente. Isso tornaria a ordem $B < Al < Ga$ para ligação eletrostática, preferencial a $B < Ga < Al$ que é calculado.
2. Os elétrons d no Ga protegem os elétrons externos, de modo que eles são mantidos menos firmemente. Isso resulta em menos atração eletrostática para os elétrons externos e para aqueles da piridina, o que os torna menos prováveis de formarem seja uma ligação eletrostática (iônica) seja uma ligação covalente.

Capítulo 7

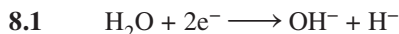
- 7.1 a. Átomo ou íon no centro da célula = 1
Oito átomos ou íons nos vértices da célula, cada um $\frac{1}{8}$ dentro da célula = 1. Total = 2 átomos ou íons por unidade celular.
- b. Oito átomos nos vértices da célula, quatro dos quais estão $\frac{1}{12}$ ($\frac{1}{2} \times \frac{1}{6}$) na célula e quatro dos quais estão $\frac{1}{6}$ ($\frac{1}{2} \times \frac{1}{3}$) na célula = $\frac{4}{12} + \frac{4}{6} = 1$ átomo por unidade celular.
- 7.3 Uma disposição cúbica simples de ânions com raios r_- tem um corpo diagonal ao comprimento $2\sqrt{3}r_-$. Com um cátion de tamanho ideal no centro do corpo, essa distância é também $2r_+ + 2r_-$. Ajustando as duas igualdades entre si e resolvendo a equação, $r_+ = 0,732r_-$, ou uma proporção de raio para $r_+ > r_- = 0,732$. Qualquer raio entre 0,732 e 1,00 (o ideal para CN = 12) deve se encaixar na estrutura do flúor. CaCl_2 tem $r_+ > r_-$ entre $126/167 = 0,754$ (CN = 8) e $114/167 = 0,683$ (CN = 6). CaBr_2 tem $r_+ > r_-$ entre $126/182 = 0,692$ (CN = 8) e $114/182 = 0,626$ (CN = 6). CaCl_2 está no limite de CN = 6, CN = 8 limiar, mas CaBr_2 está claramente na região CN = 6. Ambos cristalizam com CN = 6 nas estruturas que são similares a rutila (TiO_2).

7.5

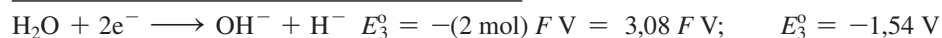
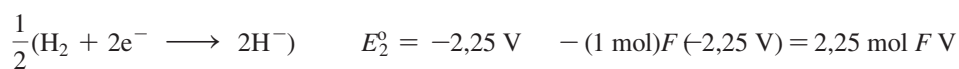


O diagrama é aproximado porque alguns dos nós estão próximos, mas não exatamente sobre, um núcleo atômico. Usar um número muito maior de átomos mostraria que os sinais de alternância mais claramente.

Capítulo 8



As meia-reações a serem adicionadas são: $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$



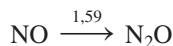
- 8.3 Os pontos para N_2 (0, 0); N_2O (1, 1,77); NH_3OH^+ (-1, 1,87) e N_2H_4^+ (-2, 0,46) são derivados no texto. Para todas as reduções das espécies adjacentes no diagrama de Latimer de nitrogênio, a mudança no estado de oxidação de nitrogênio é -1.



$$nE^\circ = (-1)(1,275 \text{ V}) = -1,275 \text{ V}$$

NH_4^+ é 1,275 V mais baixo do que N_2H_4^+ .

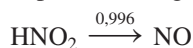
O ponto do diagrama de Frost para NH_4^+ é $(-3, -0,815 \text{ V})$.



$$nE^\circ = (-1)(1,59 \text{ V}) = -1,59 \text{ V}$$

N_2O é 1,59 V mais baixo do que NO.

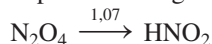
O ponto do diagrama de Frost para NO é $(2, 3,36 \text{ V})$.



$$nE^\circ = (-1)(0,996 \text{ V}) = -0,996 \text{ V}$$

NO é 0,996 V mais baixo do que NO_2 .

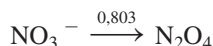
O ponto do diagrama de Frost para HNO_2 é $(3, 4,36 \text{ V})$.



$$nE^\circ = (-1)(1,07 \text{ V}) = -1,07 \text{ V}$$

HNO_2 é 1,07 V mais baixo do que N_2O_4 .

O ponto do diagrama de Frost para N_2O_4 é $(4, 5,42 \text{ V})$.



$$nE^\circ = (-1)(0,803 \text{ V}) = -0,803 \text{ V}$$

N_2O_4 é 0,803 V mais baixo do que NO_3^- .

O ponto do diagrama de Frost para NO_3^- é $(5, 6,22 \text{ V})$.

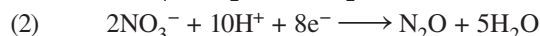
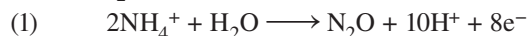
- 8.5** A fração restante para decaimento de primeira ordem = $0,5^n$, onde n = número de meias-vidas.

$$3,5 \times 10^{-2} = 0,5^n \quad n \log 0,5 = \log(3,5 \times 10^{-2})$$

$$n = \frac{\log(3,5 \times 10^{-2})}{\log 0,5} = 4,836 \text{ meias-vidas}$$

$$\text{Idade} = n(5730 \text{ anos}) = 2,77 \times 10^4 \text{ anos}$$

- 8.7** Uma vez que o estado de oxidação do nitrogênio em N_2O é +1, nesta reação proposta NH_4^+ é o agente redutor e o NO_3^- é o agente oxidante, com as espécies de meia-reação comum N_2O . As meia-reações são:



Os potenciais para estas reações podem ser encontrados no Exercício 8.6. Uma vez que o diagrama de Frost do nitrogênio foi determinado em Exercício 8.3, essa é a estratégia mais eficiente. Os pontos de interesse são NO_3^- (5, 6,22 V); N_2O : (1, 1,77 V), e NH_4^+ : $(-3, -0,815 \text{ V})$.

A inclinação de NO_3^- para N_2O é $\frac{1,77 - 6,22}{1 - 5} = 1,11 \text{ V}$ (potencial para $\text{NO}_3^- \longrightarrow \text{N}_2\text{O}$).

A inclinação de N_2O para NH_4^+ é $\frac{(-0,815) - 1,77}{(-3) - 1} = 0,646 \text{ V}$ (potencial para

$\text{N}_2\text{O} \longrightarrow \text{NH}_4^+$). Portanto, o potencial para $\text{NH}_4^+ \longrightarrow \text{N}_2\text{O} = -0,646 \text{ V}$.

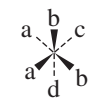
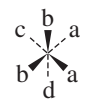
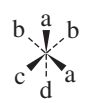
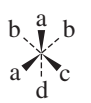
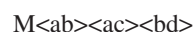
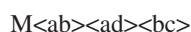
$E^\circ = 1,11 + (-0,646) = 0,464 \text{ V}$ para $2\text{NH}_4^+ + 2\text{NO}_3^- \longrightarrow 2\text{N}_2\text{O} + 4\text{H}_2\text{O}$.

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ = -(8 \text{ mols e}^-)(96485 \frac{\text{C}}{\text{mol e}})(0,464 \text{ V}) = -360 \text{ kJ}$$

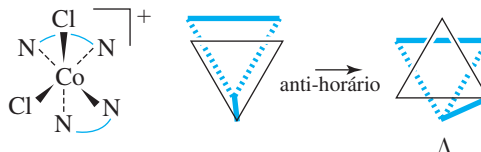
Com base no seu potencial positivo e $\Delta G^\circ < 0$, esta reação procede espontaneamente. Aquecer NH_4NO_3 sólido resulta na evolução de N_2O , mas esta reação deve ser cuidadosamente efetuada para evitar detonação.

Capítulo 9

- 9.1 a. Triaminotriclorocromo(III)
 b. Dicloroetilenodiaminoplatina(II)
 c. Bis(oxalato)platinato(II) ou bis(oxalato)platinato(2–)
 d. Penta-aquabromocromo(III) ou penta-aquabromocromo(2+)
 e. Tetracloroetilenodiaminocuprato(II) ou tetracloroetilenodiaminocuprato(2–)
 f. Tetraidroxiferrato(III) ou tetraidroxiferrato(1–)
- 9.3 $\text{Ma}_2\text{b}_2\text{cd}$ tem oito isômeros, incluindo dois pares de enantiômeros, de acordo com o método da Seção 9.3.4.



- 9.5 Esta é uma Λ configuração:



- 9.7 No ligante tiocianato, o mais duro, o átomo menos polarizável terminal é o nitrogênio. Esta extremidade do ligante tende a interagir mais fortemente com mais solventes polares, mais duros, levando a solvatação mais forte. Consequentemente, a formação de uma ligação entre o metal e o enxofre menos solvatado na extremidade oposta do SCN^- é favorecido. O enxofre mais polarizável e suave tende a interagir mais eficazmente com solventes menos polares, favorecendo, assim, formação de ligação entre o metal e a extremidade de nitrogênio do SCN^- .

Capítulo 10

- 10.1 O nitrogênio tem três elétrons nos níveis $2p$, com $m_l = -1, 0, +1$ e todos com $m_s = +\frac{1}{2}$.

$$M_S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = \frac{3}{2}, \quad M_L = -1 + 0 + 1 = 0, \quad \text{então } S = \frac{3}{2} \text{ e } L = 0.$$

- 10.3 Fe tem a configuração do elétron $4s^2 3d^6$ com quatro elétrons desemparelhados. A partir das equações no Exercício 10.2.

$$\mu = \sqrt{4(4 + 2)} = 4,9 \mu_B \quad (\text{Bohr magnetons})$$

Fe^{2+} tem a configuração $3d^6$ (os elétrons $4s$ são perdidos primeiro) com quatro elétrons desemparelhados:

$$\mu = \sqrt{4(4 + 2)} = 4,9 \mu_B$$

Cr tem a configuração eletrônica $4s^1 3d^5$ com seis elétrons desemparelhados.

$$\mu = \sqrt{6(6 + 2)} = 6,9 \mu_B$$

Cr^{3+} tem a configuração eletrônica $3d^3$ com três elétrons desemparelhados.

$$\mu = \sqrt{3(3+2)} = 3,9 \mu_B$$

Cu^{2+} tem a configuração eletrônica $4s^1 3d^{10}$ com um elétron desemparelhado.

$$\mu = \sqrt{1(1+2)} = 1,7 \mu_B$$

Cu^{2+} tem a configuração eletrônica $3d^9$ com um elétron desemparelhado.

$$\mu = \sqrt{1(1+2)} = 1,7 \mu_B$$

- 10.5** As representações dos orbitais π octaédricos podem ser encontradas usando coordenadas de ligantes x e z na Figura 10.7. Os caracteres para as operações de simetria estão na linha rotulada Γ_π na tabela que precede este exercício. Nas operações C_2 , C_4 e σ , alguns dos vetores não se movem, mas eles são equilibrados por vetores cuja direção é invertida. Apenas as operações E e $C_2 = C_4^2$ tem totais diferente de zero, então eles são os únicos usados para encontrar as representações irredutíveis.

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
Γ_π	12	0	0	0	-4	0	0	0	0	0
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1
T_{2g}	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1
T_{2u}	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1

T_{1g} , T_{2g} , T_{1u} , e T_{2u} cada um igual a $\frac{1}{48} [(12 \times 3) + 3(-4)(-1)] = 1$.

Todas as outras representações totalizam 0.

- 10.7** Um íon d^6 de *spin* baixo tem todos os seis elétrons nos níveis inferiores t_{2g} , cada um em $2/5\Delta_o$, então o total EECC = $6(-2/5\Delta_o) = -12/5\Delta_o$.

Um íon d^6 de *spin* alto tem quatro elétrons nos níveis t_{2g} no $-2/5\Delta_o$ e dois nos níveis e_g , em $3/5\Delta_o$. EECC = $4(-2/5\Delta_o) + 2(3/5\Delta_o) = -2/5\Delta_o$.

- 10.9** Mudanças de energia:

d_{xy} total para 7, 8, 9, 10 = $1,33e_\sigma$

d_{xz} total para 7, 8, 9, 10 = $1,33e_\sigma$

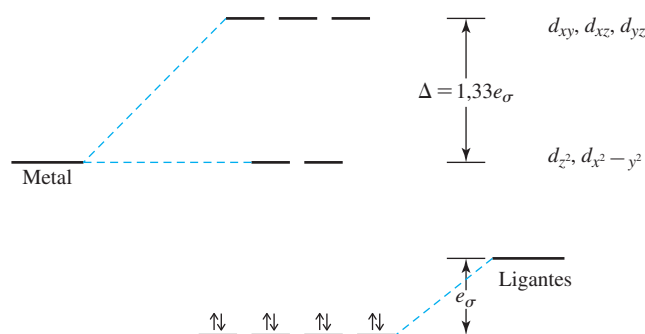
d_{yz} total para 7, 8, 9, 10 = $1,33e_\sigma$

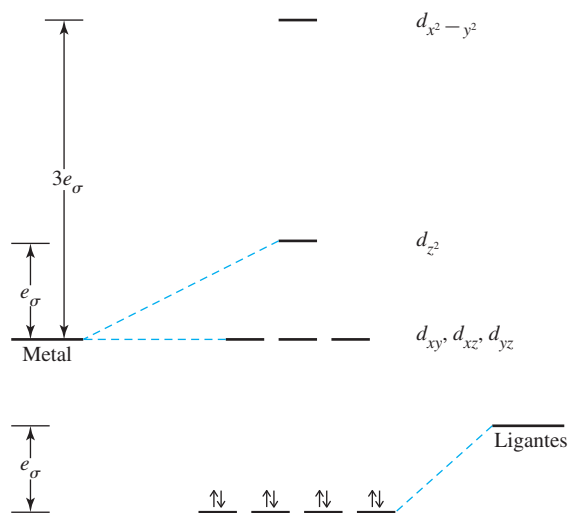
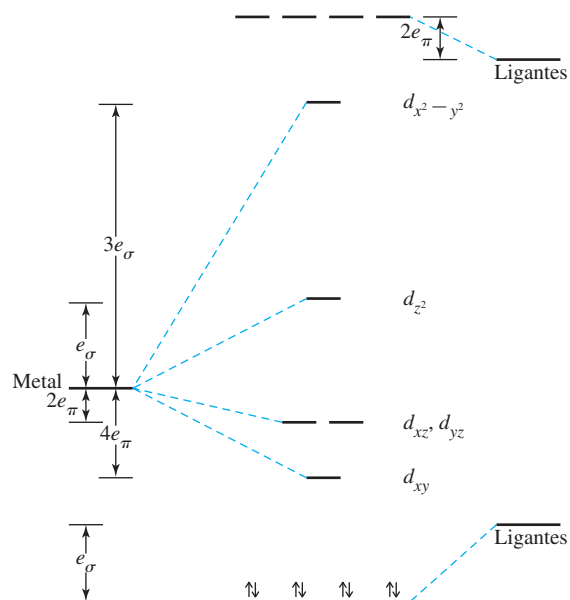
d_{x^2} total para 7, 8, 9, 10 = 0

$d_{x^2-y^2}$ total para 7, 8, 9, 10 = 0

Ligantes são reduzidos cada um por e_σ .

$$\Delta_o = 3e_\sigma, \Delta_t = 1,33e_\sigma, \Delta_t = \frac{4}{9}\Delta_o$$



10.11 Quadrado planar (posições 2, 3, 4, 5)**a.** A energia muda apenas para σ : d_{z^2} total para 2, 3, 4, 5 = e_{σ} $d_{x^2-y^2}$ total para 2, 3, 4, 5 = $3e_{\sigma}$ d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} total para 2, 3, 4, 5 = 0Ligantes reduzem cada um por e_{σ} .**b.** Adicionando π : $d_{x^2-y^2}$ total para 7, 8, 9, 10 = 0 d_{xz}, d_{yz} total para 2, 3, 4, 5 = $2e_{\pi}$ d_{xy} total para 2, 3, 4, 5 = $4e_{\pi}$ Orbitais ligantes π^* aumentam cada um por $2e_{\pi}$.

- 10.13** Os ligantes estão nas posições 1, 2, 6, 11 e 12, conforme mostrado na Tabela 10.10. Os parâmetros de sobreposição angular para essas posições são os seguintes:

Posição	z^2	$x^2 - y^2$	xy	xz	yz
1	1	0	0	0	0
2	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	0	0	0
6	1	0	0	0	0
11	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{16}$	$\frac{9}{16}$	0	0
12	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{16}$	$\frac{9}{16}$	0	0
Total	$2\frac{3}{4}$	$1\frac{1}{8}$	$1\frac{1}{8}$	0	0

Os resultados são compatíveis com a Figura 10.32. O orbital molecular de maior energia envolve o orbital d_{z^2} e tem rótulo de simetria A_1' no grupo de pontos D_{3h} . Prevê-se pela abordagem sobreposição angular que ele tenha energia $2,75 e_\sigma$. O par degenerado envolvendo os orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{xy} (rótulo de simetria E') tem energia $1,125 e_\sigma$ e o par degenerado de menor energia (rótulo de simetria E''), que consiste dos orbitais d_{xz} e d_{yz} , não interage com os orbitais ligantes; sua energia é $0 e_\sigma$.

Capítulo 11

11.1 Tabela de microestados para d^2 .

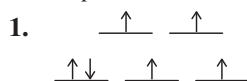
		M_S		
		-1	0	+1
M_L	+4		$2^+ 2^-$	
	+3	$2^- 1^-$	$2^+ 1^-$ $2^- 1^+$	$2^+ 1^+$
	+2	$2^- 0^-$	$2^+ 0^-$ $2^- 0^+$ $1^+ 1^-$	$2^+ 0^+$
	+1	$2^- 1^-$ $1^- 0^-$	$2^+ 1^-$ $2^- 1^+$ $1^+ 0^-$ $1^- 0^+$	$2^+ 1^+$ $1^+ 0^+$
	0	$2^- 2^-$ $1^- 1^-$	$2^+ 2^-$ $1^+ 1^-$ $0^+ 0^-$ $1^- 1^+$ $2^- 2^+$	$2^+ 2^+$ $1^+ 1^+$
	-1	$1^- 0^-$ $2^- 1^-$	$1^+ 0^-$ $1^- 0^+$ $2^- 1^+$ $2^+ 1^-$	$1^+ 0^+$ $2^+ 1^+$
	-2	$2^- 0^-$	$1^+ 1^-$ $2^+ 0^-$ $2^- 0^+$	$2^+ 0^+$
	-3	$2^- 1^-$	$2^+ 1^-$ $2^- 1^+$	$2^+ 1^+$
	-4		$2^+ 2^-$	

- 11.3 $L = 4, S = 0, J = 4$ 1G
 $L = 3, S = 1, J = 4, 3, 2$ 3F
 $L = 2, S = 0, J = 2$ 1D
 $L = 1, S = 1, J = 2, 1, 0$ 3P
 $L = 0, S = 0, J = 0$ 1S

Segundo as regras de Hund:

1. O *spin* mais alto (*S*) é 1, então o estado fundamental é 3F ou 3P .
2. O *L* mais alto na Etapa 1 é $L = 3$, então 3F é o estado fundamental.

11.5 d^6 de *spin* alto



2. Multiplicidade de *spin* = $4 + 1 = 5, S = 2$
3. Máximo valor possível de $M_L = 2 + 2 + 1 + 0 - 1 - 2 = 2$, portanto,
4. 5D

d^6 de *spin* baixo



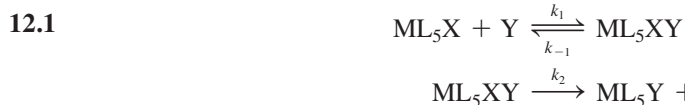
2. Multiplicidade de *spin* = $0 + 1 = 1, S = 0$
3. Valor máximo de $M_L = 2 + 2 + 1 + 1 + 0 + 0 = 6$; Portanto, termo $I, L = 6$.
4. 1I

- 11.7 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ é um complexo d^6 de *spin* alto. A parte de campo fraco (à esquerda) do diagrama de Tanabe-Sugano para d^6 mostra que o único estado excitado com a mesma multiplicidade de *spin* (5) que o estado fundamental é 5E . A transição é, portanto, $^5T_2 \rightarrow ^5E$. O estado excitado $t_{2g}^3 e_g^3$ é sujeito à distorção de Jahn-Teller. Consequentemente, como no complexo d^1 $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, a banda de absorção é dividida.

- 11.9 VO_4^{3-} , vanadato CrO_4^{2-} , cromato MnO_4^- , permanganato
incolor amarelo roxo

À medida que aumenta a carga sobre o núcleo, os orbitais *d* metálicos vacantes são puxados para energias mais baixas. A diferença entre os orbitais doadores do oxigênio e os orbitais *d* metálicos fica menor, e menos energia é necessária para a transição de TCLM (transferência de carga metal-para-ligante). O permanganato, que absorve o amarelo (o complemento do roxo), requer menos energia.

Capítulo 12



Aplicação da abordagem de estado estacionário para ML_5XY ,

$$\frac{d[\text{ML}_5\text{XY}]}{dt} = k_1[\text{ML}_5\text{X}][\text{Y}] - k_{-1}[\text{ML}_5\text{XY}] - k_2[\text{ML}_5\text{XY}] = 0$$

$$\text{e } [\text{ML}_5\text{XY}] = \frac{k_1[\text{ML}_5\text{X}][\text{Y}]}{k_{-1} + k_2}$$

Da segunda equação,

$$\frac{d[\text{ML}_5\text{Y}]}{dt} = k_2[\text{ML}_5\text{XY}]$$

Combinando os dois,

$$\frac{d[\text{ML}_5\text{Y}]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [\text{ML}_5\text{X}][\text{Y}]}{k_{-1} + k_2} = k[\text{ML}_5\text{X}][\text{Y}]$$



NO_2^- é um dirigente *trans* melhor do que Cl^- .



Cl^- tem um maior efeito *trans* que NH_3 e NO_2^- tem um efeito *trans* maior do que Cl^- ou NH_3 . Na primeira etapa, Cl^- é um melhor grupo de saída que NH_3 .



Cl^- tem um maior efeito *trans* que NH_3 e NO_2^- tem um efeito *trans* maior do que ambos



Cl^- tem um maior efeito *trans* que NH_3 e NO_2^- tem um efeito *trans* maior do que ambos



I^- tem um maior efeito *trans* do que o Cl^- e a substituição de Cl^- na segunda etapa manteria a reação inalterada.

Capítulo 13

13.1

	Método A		Método B	
a. $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$	Fe^{2-}	10	Fe	8
	4 CO	8	4 CO	8
			2-	$\frac{2}{18}$
		$\frac{18}{18}$		$\frac{18}{18}$
b. $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}]^+$	Co^{3+}	6	Co	9
	2 Cp ⁻	12	2 Cp	10
			1+	$\frac{-1}{18}$
		$\frac{18}{18}$		$\frac{18}{18}$
c. $(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})$	Fe^{2+}	6	Fe	8
	$\eta^3\text{-Cp}^-$	4	$\eta^3\text{-Cp}$	3
	$\eta^5\text{-Cp}^-$	6	$\eta^5\text{-Cp}$	5
	CO	$\frac{2}{18}$	CO	$\frac{2}{18}$
		$\frac{18}{18}$		$\frac{18}{18}$
d. $\text{Co}_2(\text{CO})_8$	Co	9	Co	9
	4 CO	8	4 CO	8
	CO em ponte	$\frac{1}{18}$	CO em ponte	$\frac{1}{18}$
		$\frac{18}{18}$		$\frac{18}{18}$

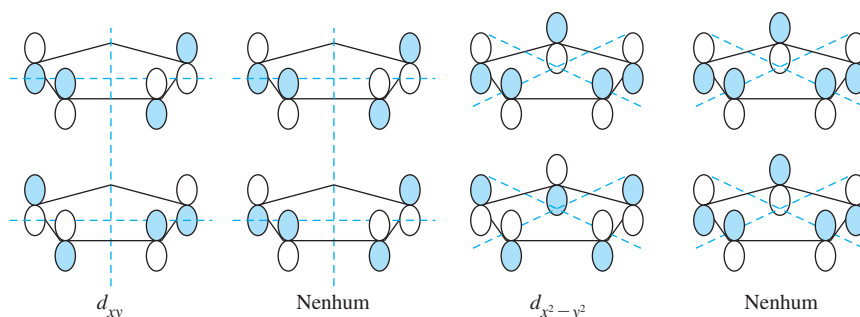
13.3

	Método A		Método B	
$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	Ni(II)	8	Ni	10
	4 CN^-	8	4 CN	4
		16	2—	2
PtCl_2en	Pt(II)	8	Pt	10
	2 Cl^-	4	2 Cl	2
	en	4	en	4
$\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$	Rh(I)	8	Rh	9
	Cl^-	2	Cl	1
	3 PPh_3	6	3 PPh_3	6
$\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$	Ir(I)	8	Ir	9
	Cl^-	2	Cl	1
	CO	2	CO	2
	2 PPh_3	4	2 PPh_3	4
		16		16

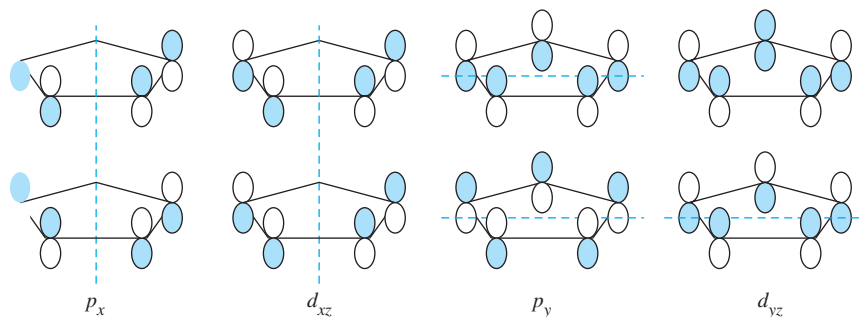
13.5 Quanto maior for a carga negativa no complexo, maior o grau de aceitação π pelos ligantes CO. Isso aumenta a população dos orbitais π^* de CO, enfraquecendo a ligação carbono-oxigênio. Consequentemente, $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$ tem a ligação C—O mais longa e $[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$ tem a mais curta.

13.7 PMe_3 é um doador- σ mais forte eceptor- π mais fraco do que CO. Portanto, o Mo em $\text{Mo}(\text{PMe}_3)_5\text{H}_2$ tem uma maior concentração de elétrons e uma maior tendência para religação aos hidrogênios por doação do orbital σ^* do H_2 . Essa doação é forte o suficiente para romper a ligação H—H, convertendo H_2 em dois ligantes hidreto.

13.9 Grupos de orbitais com 2 nós.



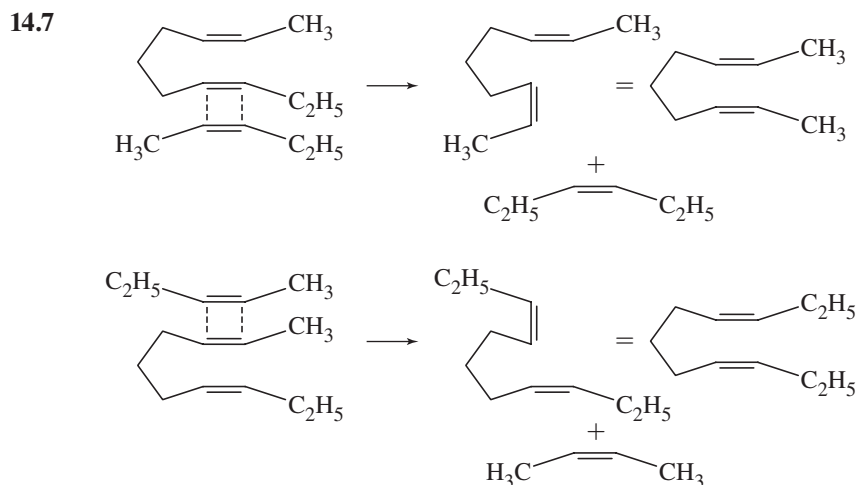
Grupos de orbitais com 1 nó.



- 13.11** $\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2$ $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6 = \text{L}_3$, então $\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2 = \text{ML}_6$
 $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]^-$ $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5 = \text{L}_2\text{X}$. A fórmula de CBC seria $[\text{ML}_5\text{X}]^-$ como um íon. No entanto, para determinar a fórmula de classe neutra equivalente, o elétron extra é contado como convertendo um ligante X^- em um ligante L. Isto dá a fórmula ML_6 .
 $\text{WH}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ H é um ligante X, e $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ é um ligante L_2X . Portanto, a fórmula do CBC é ML_4X_4 .
 $[\text{FeCl}_4]^{2-}$ Cl é um ligante de X. Como um íon, $[\text{FeCl}_4]^{2-}$ seria $[\text{MX}_4]^{2-}$. Cada carga negativa adicionada é considerada para converter um ligante X em um ligante L, dando a fórmula de classe neutra equivalente ML_2X_2 .
- 13.13** II tem três ressonâncias separadas na faixa de CO (no 194,98, 189,92 e 188,98) e é mais provável que seja o isômero *fac*. Esperaria-se que o isômero *mer* tivesse duas carbonilas de ambientes magneticamente equivalentes e uma que fosse diferente.

Capítulo 14

- 14.1** O produto *cis* é um com o CO marcado *cis* para CH_3 . O inverso do Mecanismo 1 remove completamente o acetil ^{13}CO da molécula, o que significa que o produto deve estar sem marcação de ^{13}CO .
- 14.3** O inverso da reação tem um etileno ligado a π e um hidreto ligado ao rearranjo de Rh, com Rh indo para o carbono 1 do etileno e o hidrogênio para o carbono 2 do etileno, uma inserção 1,2 de Rh e H na ligação dupla.
- 14.5**
1. Dissociação do ligante
 2. Coordenação da olefina
 3. Inserção 1,2
 4. Coordenação do ligante
 5. Migração da alquila (inserção da carbonila)
 6. Adição oxidativa
 7. Eliminação redutiva



Capítulo 15

- 15.1** Existem muitas respostas possíveis. Exemplos incluem o seguinte:
- a. $\text{Re}(\text{CO})_4$ $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})$
 - b. $\text{Pt}(\text{CO})_3$ $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}]^{2-}$
 - c. $\text{Re}(\text{CO})_5$ $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]^-$ $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Mn}(\text{CO})_2$
- 15.3**
- a. $\text{B}_{11}\text{H}_{13}^{2-}$ é derivado de $\text{B}_{11}\text{H}_{11}^{4-}$, uma espécie *nido*.
 - b. B_5H_8^- é derivado de $\text{B}_5\text{H}_5^{4-}$, uma espécie *nido*.
 - c. $\text{B}_7\text{H}_7^{2-}$ é uma espécie *closo*.
 - d. $\text{B}_{10}\text{H}_{18}$ é derivado de $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{8-}$, uma espécie *hipo*.
- 15.5**
- a. SB_9H_9 é equivalente a $\text{B}_{10}\text{H}_{12}$, derivado de $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ uma espécie *closo*.
 - b. $\text{GeC}_2\text{B}_9\text{H}_{11}$ é equivalente a $\text{B}_{12}\text{H}_{14}$, derivado de $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ uma espécie *closo*.
 - c. $\text{SB}_9\text{H}_{12}^-$ é equivalente a $\text{B}_{10}\text{H}_{15}^-$, derivado de $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{6-}$, uma espécie *aracno*.
- 15.7**
- a. Ge_9^{2-} a contagem de elétrons de valência total é 38, quatro para cada Ge mais dois para a carga; $n = 9$, então a contagem de elétrons é $4n + 2$, e a estrutura é *closo*
 - b. Bi_5^{3+} a contagem de elétrons de valência é 22, cinco para cada Bi menos três para a carga. Como $n = 5$, a contagem total é novamente $4n + 2$, e a estrutura é *closo*.
- 15.9**
- a. $[\text{Re}_7\text{C}(\text{CO})_{21}]^{3-}$

7 Re	49
C	4
21 Co	42
-3	<u>3</u>
Total	98

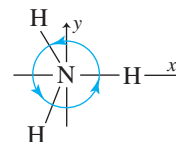
Um *cluster* de 98 elétrons, sete metais, tem dois elétrons a menos que uma configuração *closo*. A estrutura esperada seria um *closo* encapsulado, como a espécie de 98 elétrons $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$ e $\text{Os}_7(\text{CO})_{21}$ na Tabela 15.13.

- b. $[\text{Fe}_4\text{N}(\text{CO})_{12}]^-$

4 Fe	32
N	5
12 CO	24
-1	<u>1</u>
Total	62

Um *cluster* de 62 elétrons, quatro metais, é classificado como *aracno*.

Tabelas de caracteres



NOTA: $i = \sqrt{-1}$; $\varepsilon^* = \varepsilon$ com $-i$ substituído por i .

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	
A_1	1	1	1	z
A_2	1	1	-1	R_z
E	2	-1	0	$(x, y), (R_x, R_y)$

1. Grupos de simetria baixa

C_1	E
A	1

C_s	E	σ_h		
A'	1	1	x, y, R_z	x^2, y^2, z^2, xy
A''	1	-1	z, R_x, R_y	yz, xz

C_i	E	i		
A_g	1	1	R_x, R_y, R_z	$x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz$
A_u	1	-1	x, y, z	

2. Grupos C_n , C_{nv} e C_{nh}

Grupos C_n

C_2	E	C_2		
A	1	1	z, R_z	x^2, y^2, z^2, xy
B	1	-1	x, y, R_x, R_y	yz, xz

C_3	E	C_3	C_3^2		
A	1	1	1	z, R_z	$x^2 + y^2, z^2$
E	$\begin{Bmatrix} 1 & \varepsilon \\ 1 & \varepsilon^* \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \varepsilon & \varepsilon^* \\ \varepsilon^* & \varepsilon \end{Bmatrix}$		$(x, y), (R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy), (yz, xz)$

$$\varepsilon = e^{(2\pi i)/3}$$

C_4	E	C_4	C_2	C_4^3		
A	1	1	1	1	z, R_z	$x^2 + y^2, z^2$
B	1	-1	1	-1		$x^2 - y^2, xy$
E	$\begin{Bmatrix} 1 & i \\ 1 & -i \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} i & -1 \\ -i & -1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -1 & -i \\ -1 & i \end{Bmatrix}$		$(x, y), (R_x, R_y)$	(yz, xz)

C_5	E	C_5	C_5^2	C_5^3	C_5^4		
A	1	1	1	1	1	z, R_z	$x^2 + y^2, z^2$
E_1	$\begin{Bmatrix} 1 & \varepsilon & \varepsilon^2 & \varepsilon^{2*} & \varepsilon^* \\ 1 & \varepsilon^* & \varepsilon^{2*} & \varepsilon^2 & \varepsilon \end{Bmatrix}$					$(x, y), (R_x, R_y)$	(yz, xz)
E_2	$\begin{Bmatrix} 1 & \varepsilon^2 & \varepsilon^* & \varepsilon & \varepsilon^{2*} \\ 1 & \varepsilon^{2*} & \varepsilon & \varepsilon^* & \varepsilon^2 \end{Bmatrix}$						$(x^2 - y^2, xy)$

$$\varepsilon = e^{(2\pi i)/5}$$

C_6	E	C_6	C_3	C_2	C_3^2	C_6^5		
A	1	1	1	1	1	1	z, R_z	$x^2 + y^2, z^2$
B	1	-1	1	-1	1	-1		
E_1	$\begin{Bmatrix} 1 & \varepsilon & -\varepsilon^* & -1 & -\varepsilon & \varepsilon^* \\ 1 & \varepsilon^* & -\varepsilon & -1 & -\varepsilon^* & \varepsilon \end{Bmatrix}$						$(x, y), (R_x, R_y)$	(yz, xz)
E_2	$\begin{Bmatrix} 1 & -\varepsilon^* & -\varepsilon & 1 & -\varepsilon^* & -\varepsilon \\ 1 & -\varepsilon & -\varepsilon^* & 1 & -\varepsilon & -\varepsilon^* \end{Bmatrix}$							$(x^2 - y^2, xy)$

$$\varepsilon = e^{(\pi i)/3}$$

C_7	E	C_7	C_7^2	C_7^3	C_7^4	C_7^5	C_7^6		
A	1	1	1	1	1	1	1	z, R_z	$x^2 + y^2, z^2$
E_1	$\begin{Bmatrix} 1 & \varepsilon & \varepsilon^2 & \varepsilon^3 & \varepsilon^{3*} & \varepsilon^{2*} & \varepsilon^* \\ 1 & \varepsilon^* & \varepsilon^{2*} & \varepsilon^{3*} & \varepsilon^3 & \varepsilon^2 & \varepsilon \end{Bmatrix}$							$(x, y), (R_x, R_y)$	(yz, xz)
E_2	$\begin{Bmatrix} 1 & \varepsilon^2 & \varepsilon^{3*} & \varepsilon^* & \varepsilon & \varepsilon^3 & \varepsilon^{2*} \\ 1 & \varepsilon^{2*} & \varepsilon^3 & \varepsilon & \varepsilon^* & \varepsilon^{3*} & \varepsilon^2 \end{Bmatrix}$								$(x^2 - y^2, xy)$
E_3	$\begin{Bmatrix} 1 & \varepsilon^3 & \varepsilon^* & \varepsilon^2 & \varepsilon^{2*} & \varepsilon & \varepsilon^{3*} \\ 1 & \varepsilon^{3*} & \varepsilon & \varepsilon^{2*} & \varepsilon^2 & \varepsilon^* & \varepsilon^3 \end{Bmatrix}$								

$$\varepsilon = e^{(2\pi i)/7}$$

C_8	E	C_8	C_4	C_2	C_4^3	C_8^3	C_8^5	C_8^7		
A	1	1	1	1	1	1	1	1	z, R_z	$x^2 + y^2, z^2$
B	1	-1	1	1	1	-1	-1	-1		
E_1	$\begin{Bmatrix} 1 & \varepsilon & i & -1 & -i & -\varepsilon^* & -\varepsilon & \varepsilon^* \\ 1 & \varepsilon^* & -i & -1 & i & -\varepsilon & -\varepsilon^* & \varepsilon \end{Bmatrix}$								$(x, y), (R_x, R_y)$	(yz, xz)
E_2	$\begin{Bmatrix} 1 & i & -1 & 1 & -1 & -i & i & -i \\ 1 & -i & -1 & 1 & -1 & i & -i & i \end{Bmatrix}$									$(x^2 - y^2, xy)$
E_3	$\begin{Bmatrix} 1 & -\varepsilon & i & -1 & -i & \varepsilon^* & \varepsilon & -\varepsilon^* \\ 1 & -\varepsilon^* & -i & -1 & i & \varepsilon & \varepsilon^* & -\varepsilon \end{Bmatrix}$									

$$\varepsilon = e^{(\pi i)/4}$$

Grupos C_{nv}

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$		
A_1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	-1	R_z	
E	2	-1	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy), (xz, yz)$

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_1	1	-1	1	1	-1		$x^2 - y^2$
B_2	1	-1	1	-1	1		xy
E	2	0	-2	0	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	(xz, yz)

C_{5v}	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5\sigma_v$		
A_1	1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	-1	R_z	
E_1	2	$2 \cos 72^\circ$	$2 \cos 144^\circ$	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	(xz, yz)
E_2	2	$2 \cos 144^\circ$	$2 \cos 72^\circ$	0		$(x^2 - y^2, xy)$

C_{6v}	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3\sigma_v$	$3\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_1	1	-1	1	-1	1	-1		
B_2	1	-1	1	-1	-1	1		
E_1	2	1	-1	-2	0	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	(xz, yz)
E_2	2	-1	-1	2	0	0		$(x^2 - y^2, xy)$

Grupos C_{nh}

C_{2h}	E	C_2	i	σ_h		
A_g	1	1	1	1	R_z	x^2, y^2, z^2, xy
B_g	1	-1	1	-1	R_x, R_y	xz, yz
A_u	1	1	-1	-1	z	
B_u	1	-1	-1	1	x, y	

C_{3h}	E	C_3	C_3^2	σ_h	S_3	S_3^5		
A'	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2, z^2$
E'	$\begin{Bmatrix} 1 & \varepsilon & \varepsilon^* \\ 1 & \varepsilon^* & \varepsilon \end{Bmatrix}$	ε	ε^*	1	ε	ε^*	(x, y)	$(x^2 - y^2, xy)$
A''	1	1	1	-1	-1	-1	z	
E''	$\begin{Bmatrix} 1 & \varepsilon & \varepsilon^* \\ 1 & \varepsilon^* & \varepsilon \end{Bmatrix}$	ε	ε^*	-1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	(R_x, R_y)	(xz, yz)

$$\varepsilon = e^{(2\pi i)/3}$$

C_{4h}	E	C_4	C_2	C_4^3	i	S_4^3	σ_h	S_4		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2, z^2$
B_g	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		$x^2 - y^2, xy$
E_g	$\begin{Bmatrix} 1 & i & -1 & -i \\ 1 & -i & -1 & i \end{Bmatrix}$	i	-1	$-i$	1	i	-1	$-i$	(R_x, R_y)	(xz, yz)
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	z	
B_u	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1		
E_u	$\begin{Bmatrix} 1 & i & -1 & -i \\ 1 & -i & -1 & i \end{Bmatrix}$	i	-1	$-i$	-1	$-i$	1	i	(x, y)	

C_{5h}	E	C_5	C_5^2	C_5^3	C_5^4	σ_h	S_5	S_5^7	S_5^3	S_5^9		
A'	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2, z^2$
E_1'	$\begin{Bmatrix} 1 & \varepsilon & \varepsilon^2 & \varepsilon^{2*} & \varepsilon^* \\ 1 & \varepsilon^* & \varepsilon^{2*} & \varepsilon^2 & \varepsilon \end{Bmatrix}$					1	ε	ε^2	ε^{2*}	ε^*	(x, y)	
E_2'	$\begin{Bmatrix} 1 & \varepsilon^2 & \varepsilon^* & \varepsilon & \varepsilon^{2*} \\ 1 & \varepsilon^{2*} & \varepsilon & \varepsilon^* & \varepsilon^2 \end{Bmatrix}$					1	ε^2	ε^*	ε	ε^{2*}		$(x^2 - y^2, xy)$
A''	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	z	
E_1''	$\begin{Bmatrix} 1 & \varepsilon & \varepsilon^2 & \varepsilon^{2*} & \varepsilon^* \\ 1 & \varepsilon^* & \varepsilon^{2*} & \varepsilon^2 & \varepsilon \end{Bmatrix}$					-1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^2$	$-\varepsilon^{2*}$	$-\varepsilon^*$	(R_x, R_y)	(xz, yz)
E_2''	$\begin{Bmatrix} 1 & \varepsilon^2 & \varepsilon^* & \varepsilon & \varepsilon^{2*} \\ 1 & \varepsilon^{2*} & \varepsilon & \varepsilon^* & \varepsilon^2 \end{Bmatrix}$					-1	$-\varepsilon^2$	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^{2*}$		

$$\varepsilon = e^{(2\pi i)/5}$$

C_{6h}	E	C_6	C_3	C_2	C_3^2	C_6^5	i	S_3^5	S_6^5	σ_h	S_6	S_3		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2, z^2$
B_g	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		
E_{1g}	$\begin{Bmatrix} 1 & \varepsilon & -\varepsilon^* & -1 & -\varepsilon & \varepsilon^* \\ 1 & \varepsilon^* & -\varepsilon & -1 & -\varepsilon^* & \varepsilon \end{Bmatrix}$						1	ε	$-\varepsilon^*$	-1	$-\varepsilon$	ε^*	(R_x, R_y)	(xz, yz)
E_{2g}	$\begin{Bmatrix} 1 & -\varepsilon^* & -\varepsilon & 1 & -\varepsilon^* & -\varepsilon \\ 1 & -\varepsilon & -\varepsilon^* & 1 & -\varepsilon & -\varepsilon^* \end{Bmatrix}$						1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$		$(x^2 - y^2, xy)$
A_u	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	z	
B_u	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1		
E_{1u}	$\begin{Bmatrix} 1 & \varepsilon & -\varepsilon^* & -1 & -\varepsilon & \varepsilon^* \\ 1 & \varepsilon^* & -\varepsilon & -1 & -\varepsilon^* & \varepsilon \end{Bmatrix}$						-1	$-\varepsilon$	ε^*	1	ε	$-\varepsilon^*$	(x, y)	
E_{2u}	$\begin{Bmatrix} 1 & -\varepsilon^* & -\varepsilon & 1 & -\varepsilon^* & -\varepsilon \\ 1 & -\varepsilon & -\varepsilon^* & 1 & -\varepsilon & -\varepsilon^* \end{Bmatrix}$						-1	ε^*	ε	-1	ε^*	ε		

$$\varepsilon = e^{(\pi i)/3}$$

3. Grupos D_n , D_{nd} e D_{nh}

Grupos D_n

D_2	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$		
A	1	1	1	1		x^2, y^2, z^2
B_1	1	1	-1	-1	z, R_z	xy
B_2	1	-1	1	-1	y, R_y	xz
B_3	1	-1	-1	1	x, R_x	yz

D_3	E	$2C_3$	$3C_2$		
A_1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	-1	z, R_z	
E	2	-1	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy), (xz, yz)$

D_4	E	$2C_4$	$C_2(=C_4^2)$	$2C_2'$	$2C_2''$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	z, R_z	
B_1	1	-1	1	1	-1		$x^2 - y^2$
B_2	1	-1	1	-1	1		xy
E	2	0	-2	0	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	(xz, yz)

D_5	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5C_2$		
A_1	1	1	1	1	z, R_z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	-1		
E_1	2	$2 \cos 72^\circ$	$2 \cos 144^\circ$	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	(xz, yz)
E_2	2	$2 \cos 144^\circ$	$2 \cos 72^\circ$	0		$(x^2 - y^2, xy)$

D_6	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C_2'$	$3C_2''$		
A_1	1	1	1	1	1	1	z, R_z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	1	-1	-1		
B_1	1	-1	1	-1	1	-1		
B_2	1	-1	1	-1	-1	1		
E_1	2	1	-1	-2	0	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	(xz, yz)
E_2	2	-1	-1	2	0	0		$(x^2 - y^2, xy)$

Grupos D_{nd}

D_{2d}	E	$2S_4$	C_2	$2C_2'$	$2\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1		
B_1	1	-1	1	1	-1	z	$x^2 - y^2$
B_2	1	-1	1	-1	1		xy
E	2	0	-2	0	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	(xz, yz)

D_{3d}	E	$2C_3$	$3C_2$	i	$2S_6$	$3\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2, z^2$
A_{2g}	1	1	-1	1	1	-1		
E_g	2	-1	0	2	-1	0	(R_x, R_y)	$(x^2 - y^2, xy) (xz, yz)$
A_{1u}	1	1	1	-1	-1	-1		
A_{2u}	1	1	-1	-1	-1	1	z	
E_u	2	-1	0	-2	1	0	(x, y)	

D_{4d}	E	$2S_8$	$2C_4$	$2S_8^3$	C_2	$4C_2'$	$4\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	1	1	-1	-1		
B_1	1	-1	1	-1	1	1	-1	z	
B_2	1	-1	1	-1	1	-1	1		
E_1	2	$\sqrt{2}$	0	$-\sqrt{2}$	-2	0	0	(x, y)	
E_2	2	0	-2	0	2	0	0		$(x^2 - y^2, xy)$
E_3	2	$-\sqrt{2}$	0	$\sqrt{2}$	-2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)

D_{5d}	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5C_2$	i	$2S_{10}^3$	$2S_{10}$	$5\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2, z^2$
A_{2g}	1	1	1	-1	1	1	1	-1		
E_{1g}	2	$2 \cos 72^\circ$	$2 \cos 144^\circ$	0	2	$2 \cos 72^\circ$	$2 \cos 144^\circ$	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
E_{2g}	2	$2 \cos 144^\circ$	$2 \cos 72^\circ$	0	2	$2 \cos 144^\circ$	$2 \cos 72^\circ$	0		$(x^2 - y^2, xy)$
A_{1u}	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	z	
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1		
E_{1u}	2	$2 \cos 72^\circ$	$2 \cos 144^\circ$	0	-2	$-2 \cos 72^\circ$	$-2 \cos 144^\circ$	0	(x, y)	
E_{2u}	2	$2 \cos 144^\circ$	$2 \cos 72^\circ$	0	-2	$-2 \cos 144^\circ$	$-2 \cos 72^\circ$	0		

D_{6d}	E	$2S_{12}$	$2C_6$	$2S_4$	$2C_3$	$2S_{12}^5$	C_2	$6C_2'$	$6\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	1	1	1	1	-1	-1		
B_1	1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1		
B_2	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	z (x, y)	$(x^2 - y^2, xy)$
E_1	2	$\sqrt{3}$	1	0	-1	$-\sqrt{3}$	-2	0	0		
E_2	2	1	-1	-2	-1	1	2	0	0		
E_3	2	0	-2	0	2	0	-2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
E_4	2	-1	-1	2	-1	-1	2	0	0		
E_5	2	$-\sqrt{3}$	1	0	-1	$\sqrt{3}$	-2	0	0		

Grupos D_{nh}

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	x^2, y^2, z^2
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1		xy
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	R_y	xz
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R_x	yz
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	z	
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1		
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	y	
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	x	

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$		
A_1'	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2'	1	1	-1	1	1	-1		
E'	2	-1	0	2	-1	0	(x, y)	$(x^2 - y^2, xy)$
A_1''	1	1	1	-1	-1	-1	z	(xz, yz)
A_2''	1	1	-1	-1	-1	1		
E''	2	-1	0	-2	1	0	(R_x, R_y)	

D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2, z^2$
A_{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1		
B_{1g}	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1		$x^2 - y^2$
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	(R_x, R_y)	xy
E_g	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0		(xz, yz)
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	z	
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1		
B_{1u}	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1		
B_{2u}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	(x, y)	
E_u	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0		

D_{5h}	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5C_2$	σ_h	$2S_5$	$2S_5^3$	$5\sigma_v$		
A_1'	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2'	1	1	1	-1	1	1	1	-1		
E_1'	2	$2 \cos 72^\circ$	$2 \cos 144^\circ$	0	2	$2 \cos 72^\circ$	$2 \cos 144^\circ$	0	(x, y)	$(x^2 - y^2, xy)$
E_2'	2	$2 \cos 144^\circ$	$2 \cos 72^\circ$	0	2	$2 \cos 144^\circ$	$2 \cos 72^\circ$	0		
A_1''	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
A_2''	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	z	(xz, yz)
E_1''	2	$2 \cos 72^\circ$	$2 \cos 144^\circ$	0	-2	$-2 \cos 72^\circ$	$-2 \cos 144^\circ$	0		
E_2''	2	$2 \cos 144^\circ$	$2 \cos 72^\circ$	0	-2	$-2 \cos 144^\circ$	$-2 \cos 72^\circ$	0		

D_{6h}	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C_2'$	$3C_2''$	i	$2C_3$	$2C_6$	E
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2, z^2$
A_{2g}	1	1	1	1	-1	-1	1	1	1	R_z
B_{1g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	(R_x, R_y)
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	$(x^2 - y^2, xy)$
E_{1g}	2	1	-1	-2	0	0	2	1	-1	
E_{2g}	2	-1	-1	2	0	0	2	-1	1	
A_{1u}	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	z
A_{2u}	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	
B_{1u}	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	
B_{2u}	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	1	
E_{1u}	2	1	-1	-2	0	0	-2	-1	1	(x, y)
E_{2u}	2	-1	-1	2	0	0	-2	1	-2	

D_{6h}	E	$2C_6$	$2C_3$	$2C_4$	C_2	$4C_2'$	$4C_2''$	i	$2C_8$	$2S_8$	$2S_4$	σ_h	$4\sigma_d$	$4\sigma_v$	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2, z^2$
A_{2g}	1	1	1	1	1	-1	-1	1	1	1	1	1	-1	-1	R_z
B_{1g}	1	-1	-1	1	1	1	-1	1	-1	-1	1	1	1	-1	(R_x, R_y)
B_{2g}	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	(xz, yz)
E_{1g}	2	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	-2	0	0	2	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	-2	0	0	$(x^2 - y^2, xy)$
E_{2g}	2	0	0	-2	2	0	0	2	0	0	-2	2	0	0	
E_{3g}	2	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	-2	0	0	2	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	-2	0	0	
A_{1u}	1	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	z
A_{2u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	
B_{1u}	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	-1	1	
B_{2u}	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	
E_{1u}	2	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	-2	0	0	-2	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	2	0	0	(x, y)
E_{2u}	2	0	0	-2	2	0	0	-2	0	0	2	-2	0	0	
E_{3u}	2	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	-2	0	0	-2	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	2	0	0	

4. Grupos lineares

$C_{\infty v}$	E	$2C_{\infty}^{\phi}$	$\dots$	$\infty\sigma_v$		
$A_1 \equiv \Sigma^+$	1	1	$\dots$	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
$A_2 \equiv \Sigma^-$	1	1	$\dots$	-1	R_z	
$E_1 \equiv \Pi$	2	$2 \cos \phi$	$\dots$	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	(xz, yz)
$E_2 \equiv \Delta$	2	$2 \cos 2\phi$	$\dots$	0		$(x^2 - y^2, xy)$
$E_3 \equiv \Phi$	2	$2 \cos 3\phi$	$\dots$	0		
$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$		

$D_{\infty h}$	E	$2C_{\infty}^{\phi}$	$\dots$	$\infty\sigma_v$	i	$2S_{\infty}^{\phi}$	$\dots$	∞C_2		
$A_{1g} \equiv \Sigma_g^+$	1	1	$\dots$	1	1	1	$\dots$	1	R_z	$x^2 + y^2, z^2$
$A_{2g} \equiv \Sigma_g^-$	1	1	$\dots$	-1	1	1	$\dots$	-1	(R_x, R_y)	(xz, yz)
$E_{1g} \equiv \Pi_g$	2	$2 \cos \phi$	$\dots$	0	2	$-2 \cos \phi$	$\dots$	0		$(x^2 - y^2, xy)$
$E_{2g} \equiv \Delta_g$	2	$2 \cos 2\phi$	$\dots$	0	2	$2 \cos 2\phi$	$\dots$	0		
$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$		
$A_{1u} \equiv \Sigma_u^+$	1	1	$\dots$	1	-1	-1	$\dots$	-1	z	
$A_{2u} \equiv \Sigma_u^-$	1	1	$\dots$	-1	-1	-1	$\dots$	1	(x, y)	
$E_{1u} \equiv \Pi_u$	2	$2 \cos \phi$	$\dots$	0	-2	$2 \cos \phi$	$\dots$	0		
$E_{2u} \equiv \Delta_u$	2	$2 \cos 2\phi$	$\dots$	0	-2	$-2 \cos 2\phi$	$\dots$	0		
$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$		

5. Grupos S_{2n}

S_4	E	S_4	C_2	S_4^3		
A	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2, z^2$
B	1	-1	1	-1	z	$x^2 - y^2, xy$
E	$\begin{Bmatrix} 1 & i \\ 1 & -i \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} i & -1 \\ -i & -1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -1 & -i \\ -1 & i \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -i & 1 \\ i & 1 \end{Bmatrix}$	$(x, y), (R_x, R_y)$	(xz, yz)

S_6	E	C_3	C_3^2	i	S_6^5	S_6		
A_g	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2, z^2$
E_g	$\begin{Bmatrix} 1 & \varepsilon \\ 1 & \varepsilon^* \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \varepsilon & \varepsilon^* \\ \varepsilon^* & \varepsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \varepsilon^* & 1 \\ \varepsilon & 1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 1 & \varepsilon \\ \varepsilon^* & \varepsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \varepsilon & \varepsilon^* \\ \varepsilon^* & \varepsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \varepsilon^* & 1 \\ \varepsilon & 1 \end{Bmatrix}$	(R_x, R_y)	$(x^2 - y^2, xy)$ (xz, yz)
A_u	1	1	1	-1	-1	-1	z	
E_u	$\begin{Bmatrix} 1 & \varepsilon \\ 1 & \varepsilon^* \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \varepsilon & \varepsilon^* \\ \varepsilon^* & \varepsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \varepsilon^* & -1 \\ \varepsilon & -1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -1 & -\varepsilon \\ -\varepsilon^* & -\varepsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -\varepsilon & -\varepsilon^* \\ -\varepsilon^* & -\varepsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -\varepsilon^* & -1 \\ -\varepsilon & -1 \end{Bmatrix}$	(x, y)	

$$\varepsilon = e^{(2\pi i)/3}$$

S_8	E	S_8	C_4	S_8^3	C_2	S_8^5	C_4^3	S_8^7		
A	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2, z^2$
B	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	z	
E_1	$\begin{Bmatrix} 1 & \varepsilon \\ 1 & \varepsilon^* \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \varepsilon & \varepsilon^* \\ \varepsilon^* & \varepsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} i & -\varepsilon^* \\ -i & -\varepsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -\varepsilon^* & -1 \\ -\varepsilon & -1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -1 & -\varepsilon \\ -\varepsilon^* & -\varepsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -\varepsilon & -\varepsilon^* \\ -\varepsilon^* & -\varepsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -i & \varepsilon^* \\ i & \varepsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \varepsilon^* & 1 \\ \varepsilon & 1 \end{Bmatrix}$	$(x, y), (R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy)$
E_2	$\begin{Bmatrix} 1 & i \\ 1 & -i \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} i & -1 \\ -i & -1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -1 & -i \\ -1 & i \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -i & 1 \\ i & 1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 1 & i \\ i & 1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} i & -1 \\ -i & -1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -1 & -i \\ -1 & i \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -i & 1 \\ i & 1 \end{Bmatrix}$		
E_3	$\begin{Bmatrix} 1 & -\varepsilon^* \\ 1 & -\varepsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -\varepsilon^* & -i \\ -\varepsilon & i \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -i & \varepsilon^* \\ i & \varepsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \varepsilon & -1 \\ \varepsilon^* & -1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -1 & -\varepsilon \\ -\varepsilon^* & -\varepsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -\varepsilon & -\varepsilon^* \\ -\varepsilon^* & -\varepsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} i & \varepsilon^* \\ -i & \varepsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -\varepsilon & -1 \\ -\varepsilon^* & -1 \end{Bmatrix}$		(xz, yz)

$$\varepsilon = e^{(\pi i)/4}$$

6. Grupos tetraédricos, octaédricos e icosaédricos

T	E	$4C_3$	$4C_3^2$	$3C_2$		
A	1	1	1	1		$x^2 + y^2 + z^2$
E	$\begin{Bmatrix} 1 & \varepsilon & \varepsilon^* & 1 \\ 1 & \varepsilon^* & \varepsilon & 1 \end{Bmatrix}$					$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
T	3	0	0	-1	$(R_x, R_y, R_z), (x, y, z)$	(xy, xz, yz)

$$\varepsilon = e^{(2\pi i)/3}$$

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2 + z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1		
E	2	-1	2	0	0		$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
T_1	3	0	-1	1	-1	(R_x, R_y, R_z)	
T_2	3	0	-1	-1	1	(x, y, z)	(xy, xz, yz)

T_h	E	$4C_3$	$4C_3^2$	$3C_2$	i	$4S_6$	$4S_6^5$	$3\sigma_h$		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2 + z^2$
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
E_g	$\begin{Bmatrix} 1 & \varepsilon & \varepsilon^* & 1 & 1 & \varepsilon & \varepsilon^* & 1 \\ 1 & \varepsilon^* & \varepsilon & 1 & 1 & \varepsilon^* & \varepsilon & 1 \end{Bmatrix}$									$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
E_u	$\begin{Bmatrix} 1 & \varepsilon & \varepsilon^* & 1 & -1 & -\varepsilon & -\varepsilon^* & -1 \\ 1 & \varepsilon^* & \varepsilon & 1 & -1 & -\varepsilon^* & -\varepsilon & -1 \end{Bmatrix}$									
T_g	3	0	0	-1	3	0	0	-1	(R_x, R_y, R_z)	(xy, xz, yz)
T_u	3	0	0	-1	-3	0	0	1	(x, y, z)	

$$\varepsilon = e^{(2\pi i)/3}$$

O	E	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	$8C_3$	$6C_2$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2 + z^2$
A_2	1	-1	1	1	-1		
E	2	0	2	-1	0		$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
T_1	3	1	-1	0	-1	$(R_x, R_y, R_z), (x, y, z)$	
T_2	3	-1	-1	0	1		(xy, xz, yz)

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
A_{2g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1	
E_g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0	$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	(R_x, R_y, R_z)
T_{2g}	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1	(xy, xz, yz)
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
A_{2u}	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	
E_u	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0	
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	(x, y, z)
T_{2u}	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1	

I	E	$12C_5$	$12C_5^2$	$20C_3$	$15C_2$		
A	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2 + z^2$
T_1	3	$\frac{1}{2}(1 + \sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1 - \sqrt{5})$	0	-1	$(x, y, z), (R_x, R_y, R_z)$	
T_2	3	$\frac{1}{2}(1 - \sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1 + \sqrt{5})$	0	-1		
G	4	-1	-1	1	0		
H	5	0	0	-1	1	$(xy, xz, yz, x^2 - y^2, 2z^2 - x^2 - y^2)$	

I_h	E	$12C_5$	$12C_5^2$	$20C_3$	$15C_2$	i	$12S_{10}$	$12S_{10}^3$	$20S_6$	15σ	
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
T_{1g}	3	$\frac{1}{2}(1 + \sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1 - \sqrt{5})$	0	-1	3	$\frac{1}{2}(1 - \sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1 + \sqrt{5})$	0	-1	(R_x, R_y, R_z)
T_{2g}	3	$\frac{1}{2}(1 - \sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1 + \sqrt{5})$	0	-1	3	$\frac{1}{2}(1 + \sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1 - \sqrt{5})$	0	-1	
G_g	4	-1	-1	1	0	4	-1	-1	1	0	$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2, xz, yz)$
H_g	5	0	0	-1	1	5	0	0	-1	1	
A_u	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
T_{1u}	3	$\frac{1}{2}(1 + \sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1 - \sqrt{5})$	0	-1	-3	$-\frac{1}{2}(1 - \sqrt{5})$	$-\frac{1}{2}(1 + \sqrt{5})$	0	1	(x, y, z)
T_{2u}	3	$\frac{1}{2}(1 - \sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1 + \sqrt{5})$	0	-1	-3	$-\frac{1}{2}(1 + \sqrt{5})$	$-\frac{1}{2}(1 - \sqrt{5})$	0	1	
G_u	4	-1	-1	1	0	-4	1	1	-1	0	
H_u	5	0	0	-1	1	-5	0	0	1	-1	

- [Co(CN)₅]³⁻, 456
 [Co(en)₂(H₂O)X]ⁿ⁺, 446
 [Co(NH₃)₅(H₂O)]³⁺, 439
 [Co(tren)(NH₃)Cl]²⁺, 443
 [CoX₂trien]⁺, 324-325
 [Fe(H₂O)₆]²⁺, 416
 [M(H₂O)₆]ⁿ⁺, 411-412, 432
 constantes de velocidade para
 troca de água em, 432
 [Ni(H₂O)₆]²⁺, 440
 [Ru(III)(EDTA)(H₂O)]⁻, reações de
 substituição, 441
 [Ti(H₂O)₆]³⁺, 413
 [V(H₂O)₆]³⁺, 410, 418-419
 espectros de absorção, 411
 1,10-fenantrolina, 313
 1,2-bis(difenilfosfina)etano, 313
 1,3-bis(dimetilamino)propano, 176
 1,8-bis(dimetilamino)naftaleno, 176,
 177
 1,8-diazabicyclo [5.4.0] undec-7-eno
 (DBU), 176
¹²C, 267
¹³C, 267-268
¹⁴C, 267-268
 2,2'-bipiridina, 313
- A**
 Abel, E. W., 523, 562, 595
 Absorbância, 397
 Absorção da luz, 395-397
 Absortividades molares, 411
 Aceptor de pares de elétrons, 168
 Aceptores- π , 361-363
 Acetaldeído, síntese a partir de etileno,
 545
 Acetileto, 276
 Acetonitrila (CH₃CN), 169
 Acidez
 comparando, 173
 dos cátions aquosos, 181-182
 eletronegatividade e, 180
 fase gasosa, 174-176
 Acidez de Lewis
 efeitos estéricos sobre, 192-194
 efeitos indutivos sobre, 177-179
 Acidez e basicidade em fase gasosa,
 174-176, 178-180
 Ácido acético glacial, 171
 Ácido acético, 9, 169, 171, 545
 ácido acético, processo Monsanto,
 550-551
 termodinâmica de, 173
 Ácido clorídrico, 5, 289
 Ácido fluorídrico, 172, 290
 Ácido fluorometanossulfônico, 172
 Ácido fluorossulfúrico, 172, 174
 Ácido fluroantimônico, 172
 Ácido fosfórico, 283
 Ácido fulmínico, 48
 Ácido mágico, 172
 Ácido metanossulfônico, 172
 Ácido nítrico, 5, 283, 284
 Ácido nitroso, 284
 Ácido perclórico, 172
 Ácido sulfúrico, 5, 169, 289, 290
 propriedades de, 171
 Ácido sulfúrico fumegante, 172
 Ácido tríflico, 172
 Ácidos
 Arrhenius, 168
 conjugado, 169
 definido, 168, 169, 182
 duros e moles, 199-207
 Lewis, 182-195, 261, 459, 507, 510,
 544
 fronteira, 202
 oxiácidos, 181
 superácidos, 171-172
 Ácidos de Arrhenius, 168
 Ácidos e bases duros e moles, 199-
 207, 225-227, 350
 constantes de equilíbrio de reações
 de troca, 199
 coordenação de tiocianato com
 metais, 199
 medidas quantitativas, 202-205
 solubilidade relativa de, 199-200
 teorias de, 199-201
 Ácidos e bases moles, 199-207
 Ácidos hidroalogenígenos, 292
 Acoplamento cruzado catalisado por
 Pd, 537-538
 Acoplamento de Russell-Saunders,
 400
 Acoplamento LS, 398
 Acoplamento *spin*-órbita, 403-404,
 406
 Actínídeos, 339
 configuração eletrônica de, 34, 36
 Actínio, 255
 Adição oxidativa (OA), 535-537
 Adutos, 183, 187
 transferência de carga, 186
 Afinidades por prótons, 175, 176, 193
 Agente oxidante, água como, 185
 Agente redutor, água como, 185-186
 Agentes antitumorais, 6-7, 8, 259,
 264
 Água (H₂O)
 ângulo de ligação, 59, 60
 divisão fotolítica da, 423
 como agente oxidante, 185
 como agente redutor, 185-186
 descrições de hibridização para,
 160
 diagrama de pontos de Lewis para,
 45
 comprimento de ligação, 60
 fluxograma de representação, 97
 forma de, 53
 fórmula para, 9
 grupos de pontos, 87
 modos vibracionais de, 103
 momento dipolar, 66
 operações de simetria para, 92-93,
 148
 orbitais moleculares, 147-150
 planos de simetria, 80
 ponto de congelamento, 68
 ponto de ebulição, 67, 68
 propriedades de, 68, 169
 simetria da, 147
 simetria de movimentos moleculares
 de, 103
 superácidos e, 172
 vibrações moleculares, 101-103
 Água-marinha, 259
 Ahrlund, S., 200, 201
 Al₄(OH)₈Si₄O₁₀ (caolinita), 238
 Albright, T. A., 389
 Alcalino-terrosos (Grupo 2), 245,
 259-261
 elementos, 259-260
 propriedades químicas, 259-262
 Aleno, 88
 Allen, L. C., 58
 Allred, A. L., 58
 Alongamento, 335
 Alótropos, 279, 280
 Alquilação de Friedel-Crafts, 265
 Alquimia, 5
 Alterações climáticas, 276-277
 Alumínio, 230, 264
 Alvarez S., 387
 Ametistas, 395
 Amidas, hidrólise de, 459-460
 Aminas
 basicidade de, 178-179
 quelantes, 312
 Aminas aromáticas, 178
 Aminas quelantes, 312
 Amônia (NH₃), 169
 ângulo de ligação, 60
 basicidade de fase gasosa de, 178
 comprimento de ligação, 60
 forma de, 53
 momento dipolar, 66
 operações de simetria para, 90
 orbitais atômicos, 151
 orbitais híbridos, 159
 orbitais moleculares, 151-154, 157
 ponto de ebulição, 67
 síntese de, 6, 283
 sistema de coordenadas para, 151
 Anacão, 438
 constante de velocidade para, 438,
 439
 Análise espectral, de complexos
 organometálicos, 513-521
 Análise qualitativa, 5-6
 Analogia isolobar, 573-581

- Anéis aromáticos, 3
 Anéis de fulereno, 274
 Anéis quelato, 312, 315
 combinações de, 321-323
 conformação, 323-325
 isomerização de, 446-447
 Anel Al_3N_3 , 265
 Anestesia, 69
 Anfíbulas, 241
 Ângulo de cone, 533, 534
 Ângulo de rotação, 76, 78
 Ângulos de ligação, 51
 água, 59, 60
 eletronegatividade e, 59-63
 modelo ELP e, 64-65
 RPECV, 53-55
 Ângulos de mordida, 537-538, 550
 Anilina, 174
 Ânions
 carbono, 275
 números relativos de, 219
 raio de, 40
 solvatação de, 185
 Ânions fracamente coordenantes, 384
 Antiferromagnetismo, 354
 Antimônio, 4, 279, 280
 Antiprisma quadrado biencapuzado, 591
 Antiprisma quadrado encapuzado, 338-339, 591
 Antraz, 292
 AO. Ver Adição oxidativa
 Aplicações da energia, 422-424
 Aplicações médicas, 6-7
 Aproximação de estado estacionário, 434
 Aproximação eletrófilo-nucleófilo, para ácidos, 168
 Aquação ácida, estereoquímica da, 446
 Aquação, 438
 Aquecimento atmosférico, 276-277
 Aracno boranos, 586, 587, 589, 594
 Aragonita, estrutura da, 222
 Arfvedson, J. A., 255
 Argônio, 295-296
 Armadilhas de elétrons de superfície, 233
 Arseneto de índio, 232
 Arseneto de níquel (NiAs), estrutura de, 221
 Arsenetos, 281
 Arsênio, 279, 280
 Arsinas, 282
 Asbesto, 241
 AsCl_3 , ângulo de ligação, 59
 AsH_3
 ângulo de ligação, 60
 comprimento de ligação, 60
 Associação (A), 433-434
 Astato, 290
 Asterisco, 120
 Ativação da ligação carbono-hidrogênio, 535-537, 539
 Ativação supereletrofílica, 171
 Atividade ótica, 100
 Átomo de Bohr, 11-14
 Átomos
 Bohr, 11-14
 encapsulado, 597
 hipervalentes, 46
 modelo nuclear do, 11
 multieletrônicos, 397-404
 ponte, 1, 2
 propriedades periódicas de, 36-40
 teoria quântica de 11-12
 Átomos de metais, ligação entre os sistemas π orgânicos e, 491-501
 Átomos de pontes, 1, 2
 Átomos do segundo período, raios covalentes dos, 129
 Átomos multieletrônicos, números quânticos de, 397-404
 Átomos terminais, 1, 2
 Atração eletrostática, 15
 Atwood, J. D., 462
 Aureolina, 307
 Ausência de elétrons, 227, 228
 Autointerstícios, 237
 Avogadro, A., 9
 Azida, 280
 Azul da Prússia, 307
- B**
- B(OH)₃, planar, 87
 B₂, orbitais moleculares, 127
 B₂H₆. Ver Diborano (B₂H₆)
 Bacon, Roger, 5
 Bactérias fixadoras de nitrogênio, 6
 Bactérias, fixadoras de nitrogênio, 6
 Bailar, J. C., 318
 Baixa simetria, 625-634
 Balard, A. J., 289
 Ballhausen, C. J., 389, 424, 425
 Banda de condução, 227
 Banda de transferência de carga (TC), 421
 Banda intraligante, 422
 Bandas de absorção, regras de seleção, 405-406
 Bandas de energia, 228-229
 Bandas de estiramento da carbonila, 515-517
 Bandas de valência, 227, 228
 Bandas no infravermelho (IV), 514-517
 Barbier, 469
 Bardeen, J., 235
 Bário, 259
 Bartlett, N., 297
 Bases conjugadas, 171
 Bases de Arrhenius, 168
 Bases de Lewis cíclicas, 256
 Bases nitrogenadas
 afinidades de prótons por, 176
 basicidade de, 174
 basicidade em fase gasosa de, 176
 Bases. Veja também Modelos de ácido-base
 Arrhenius, 168
 conjugado, 169
 definido, 169, 182
 duros e moles, 199-207
 Lewis, 182-195
 fronteira, 202
 superbases, 176-177
- Basicidade
 comparando, 174
 fase gasosa, 174-176, 177-179
 quantificação de Lewis, 187-190
 tendências na basicidade de Brønsted-Lowry, 177-179
 Basicidade de Lewis
 definido, 187
 efeitos estéricos sobre, 192-194
 efeitos indutivos sobre, 177-179
 escala de afinidade de BF₃ por, 191-192
 quantificação de, 187-190
 Basolo, F., 225, 462
 Batten, S. R., 345
 Be₂, orbitais moleculares, 127
 BeCl₂, estruturas de, 50
 Becquerel, A.H., 5, 11
 Bednorz, J. G., 235
 BeF₂, estruturas de, 50
 Benzeno, 186, 265
 grupos de pontos, 87
 Berílio, 259, 260
 Berilo, 259
 Berzelius, J. J., 267
 Bethe, H., 311
 BF₃. Ver Trifluoreto de boro (BF₃)
 Bidentado, 312, 317
 BINAP, 313
 Birnbaum, 468
 Bismuto, 279, 280
 Black, J., 276
 Blenda de zinco (ZnS), estrutura da, 220
 Blindagem, 30-36
 Blomstrand, C. W., 307
 Bochman, M., 8, 303, 523
 Bohr, N., 5, 11
 Boranos, 261-265, 583-589
 classificação de, 588-589
 Borazina, 265
 Boro, 261-265
 propriedades químicas, 259, 261-263
 Boro, 3, 261-265
 Bradshaw, C. P. C., 555
 BrF₃. Ver Trifluoreto de bromo (BrF₃)
 BrF₅, 87
 Bromo, 289
 Buckminsterfulereno, C₆₀, 3-4, 7, 273
 Buckyballs, 3-4
 Buckycatcher, 198
 Burdett, J. K., 386, 389
 Butanol, 548
- C**
- C₂, orbitais moleculares, 127
 C₂₀, 269
 C_{3v}(NH₃), 96
 C₅H₅, ligantes, 469, 493-505
 C₆₀, buckminsterfulereno, 3-4, 7, 269, 500, 501
 C₇₀, 269
 C_A, 206-207
 CaC₂, estrutura cristalina, 276
 Cálcio, 259, 261
 Calcita, estrutura de 222

- Calcogênios (grupo 16), 285-290
 Campo ligante forte, 406
 Campo ligante octaédrico, 406-407, 409
 Cannizzaro, S., 9-10
 Caolinita, 238
 Caracteres, 94
 Caracterização, de complexos organometálicos, 513-520
 Carbaboranos, 589-591
 Carbânions, 176
 Carbeno (alquilideno), 266, 471
 Carbetos, 276
 Carbetos de cálcio, 277
 Carbetos complexos, 276-277, 508-509
 Carbetos ligantes, 508-509
 Carbino (alquilidino), 471
 Carbonato de cálcio (CaCO_3), estrutura do, 222
 Carbonil peptídeo, 69
 Carbonila, 469
 Carbonilação redutiva, 483
 Carbonilas ligadas ao oxigênio, 484-485
 Carbono, 267
 coordenação 4, 2, 275
 coordenação 5, 275
 altos números de coordenação de, 275, 276
 ânions, 275
 compostos do tipo cluster, 3
 elementar, 3-4
 energias potenciais dos orbitais, 145
 isótopos, 267-268
 ligante, 508-509
 níveis de energia, 395
 número de coordenação, 1-2
 Carboranos, 264
 Carga formal, 47-49
 Carga iônica, raio do cristal e, 40
 Carga nuclear efetiva, Z^* , 30, 32-33, 35, 36
 Carga nuclear, 30
 raio do cristal e, 40
 Catalisador de Wilkinson, 552-553
 Catalisadores, 6
 homogêneos, 545
 organometálicos, 4, 545-560
 deuteração catalítica, 545, 546
 heterogêneo, 559-561
 hidroformilação, 546-550
 hidrogenação, por catalisador de Wilkinson, 552-553
 metátese de olefina, 556-561
 processo Wacker (Smidt), 551-552
 processo de ácido acético tipo Monsanto, 550-551
 Catalisadores de Grubbs, 557
 Catalisadores de metátese Schrock, 557, 558
 Cátions
 aquosa, acidez de, 180-181
 efeito sobre as redes de ligação de hidrogênio, 226
 metais alcalinos, 254
 números relativos de, 219
 solvatação de, 185
 Cátions aquosos, acidez dos, 181-182
 Cavendish H., 279, 295
 C_B , 206-207
 ccc, 342
 Células fotovoltaicas, 231
 Células solares, 422-423
 Células unitárias, 213-214, 215, 219
 Césio, 255
 CF_3 , eletronegatividade, 62
 CH_3 , eletronegatividade, 62
 CH_4 , sulfonação de, 172
 Chatt, J., 200, 201
 Chauvin, Y., 556
 Chumbo, 4, 267, 279
 Chuva ácida, 283
 Cianato (OCN^-), estrutura de ressonância, 48
 Cianeto (CN^-), 361, 362
 Cianogênio, 295
 Ciclobutadieno (ciclo- C_4H_4), 471
 Cicloexano, 80, 536
 Ciclometalações, 536
 Ciclopentadienila (ciclo- C_5H_5)(Cp), 469
 Ciclopentadieno, 170
 Ciclopropano, 69
 Ciclopropenila (ciclo- C_3H_3), 471
 Ciclos termodinâmicos de Born-Haber, 175
 ClF_3 , estruturas de, 47, 54
 Cimento Portland, 261
 Cinética, de substituições quadrado-planares, 449-450
 Cineticamente inerte, 432
 Cineticamente lábil, 432
 Circuitos integrados, 229
cis- $\text{ML}_2(\text{CO})_2$, 107-108
cis, 308, 314
 Cisplatina, 7, 8
 Cl. Ver Cloro (Cl)
 Classe neutra equivalente, 511-512
 Classes, de operações de simetria, 95
 Clatratos, 69, 296
 ClO_2F_3 , 56
 CLOA. Ver Combinações lineares de orbitais atômicos (CLOA)
 Cloreto de césio (CsCl), estrutura de, 220
 Cloreto de metanossulonila, 172
 Cloreto de sódio (NaCl), estrutura de, 219
 Cloro (Cl), 59, 287, 289-290
 comparação entre $\text{Co}(\text{CO})_4$ e, 568
 diagrama de Frost para, 292
 ligações de hidrogênio, 68
 Clorofila, 7, 260
 Clorofórmio (CHCl_3), 68, 69
 Clorometanos, momentos dipolo, 66
 Closo boranos, 583-585, 586, 588, 593
 Clusters carbonila, 593-597
 Clusters de carbeto, 467-468
 Clusters de carbono centrados, 597-598
 CO. Ver Monóxido de carbono (CO)
 $\text{Co}(\text{CO})_4$, comparação entre Cl e, 567
 CO_2 . Ver Dióxido de carbono (CO_2)
 Cobalticínio, 497
 Cobalto, potenciais de eletrodo de, 457
 Cobaltoceno, 497-498
 Cobre, 4
 diagrama de Frost para, 251
 potenciais de eletrodo de, 458
 Cobre(II), 396
 Combinações lineares adaptadas à simetria, 142, 151-153, 155-156
 Combinações lineares de orbitais atômicos (CLOA), 117
 Complexo de inclusão, 198-199
 Complexo metoxicarbene, 505-506
 Complexos carbonílicos (CO), 136, 492-493
 dissociação, 531-532
 ligação, 478-480
 ligado ao oxigênio, 482-483
 modos de formação de ponte, 481-482
 orbitais moleculares, 475-477
 Complexos ciclopentadienila (Cp), 493-494, 497-498
 Complexos *cis*, substituição em, 447-448
 Complexos de acetilacetona, substituição eletrofílica nos, 461
 Complexos de alila, 492-493
 Complexos de carbeno (alquilideno), 505-507
 Complexos de carbeno tipo Fischer, 505
 Complexos de carbeno tipo Schrock, 505
 Complexos de carbino (alquilidino), 507-508
 Complexos de carbonila binária, 480-482
 grupo principal paralelo com, 567-569
 Complexos de cromo(I), 580
 Complexos de di-hidrogênio (H_2), 487
 Complexos de mercúrio, constantes de equilíbrio de reações de troca, 201
 Complexos de molibdênio, 516
 Complexos de pré-associação, 436-437
 Complexos dicarbonila, 514-515
 Complexos dodecacoordenados, 339
 Complexos eneacoordenados, 339-340
 Complexos etilenos, 488-489
 Complexos fulereno, 500-504
 com metais encapsulados, 502-503
 Complexos hexacoordenados, 317-321, 335-336
 energias de sobreposição angular, 386-389
 regra dos 18 elétrons e, 472-479
 Complexos hidretos, 487-488
 Complexos Ma_4b_2 , parâmetros angulares de sobreposição para, 382

- Complexos metal carbonila, 136
- Complexos metalocumulenos, 509-510
- Complexos monocarbonila, 514
- Complexos NO (nitrosil), 485-486
- Complexos octacoordenado, 337-339
- Complexos octaédricos
- classificação dos mecanismos de substituição para, 433
 - energias de orbitais *d* em, 415, 420
 - orbitais moleculares, 357-363
- Complexos π -alila, 492-493
- Complexos piramidais quadrados, 334
- Complexos planares pentagonais, 334
- Complexos quadrado-planares, 316, 330, 332-334, 368-371
- cinética e estereoquímica de, 449-450
 - níveis de energia dos orbitais moleculares para, 475
 - reações de substituição de, 448-451
 - regra dos 16 elétrons, 476-477
 - representações e simetria orbital para, 369
- Complexos Re_2 , o efeito da oxidação em Re-Re distâncias de ligação em, 581
- Complexos tetracoordenados, 275, 316-317, 330, 333-335
- energias de sobreposição angular, 386-389
- Complexos tetraédricos, 372-373
- espectros eletrônicos de, 413-414
- Complexos *trans*, substituição em, 445-447
- Complexos tricoordenados, 330, 332
- Complexos π -etileno, 491-492
- Complexos, 307
- Comportamento diamagnético, 125
- Comportamento fluxional, 334
- Comportamento paramagnético, 127
- Composto de alumínio com pontes, 264
- Compostos binários, estruturas de, 219-221
- Compostos binários do hidrogênio, 180
- Compostos *cluster*, 3, 467, 468, 583-599
- boranos, 583-589
 - carbono-centrados, 597-598
 - classificação de, 586
 - clusters* carbonila, 593-597
 - exemplos de, 597
 - heteroboranos, 589-591
 - metaloboranos, 590-592
 - metacarboranos, 590-592
- Compostos de B, ligações múltiplas em, 49-50
- Compostos de Berílio, ligações múltiplas em, 49-50
- Compostos de boro, 50
- Compostos de coordenação, 4, 183
- cores de, 395-396
 - definido, 307
 - espectros eletrônicos de, 404-424
 - estrutura de, 327-328
 - estruturas eletrônicas de, 349-371
 - formas de, 309, 310-311
 - história de, 307-311
 - isomerismo, 315-329
 - propriedades magnéticas de, 351-354
 - reações de, 429-466
 - sobreposição angular, 373-384
- Compostos de fósforo, 61
- Compostos de hidrogênio, pontos de ebulição, 67-68
- Compostos de trietilenotetramina, 317-318
- Compostos diamagnéticos, 351
- Compostos inertes, 432-434
- Compostos iônicos, orbitais moleculares e, 137-139
- Compostos lábeis, 431-433
- Compostos macrocíclicos, 460
- Compostos opticamente ativos, 308
- Compostos organometálicos, 2, 6, 307, 467
- análise espectral e caracterização de 513-521
 - com ligações metal-carbono simples, duplas e triplas, 508-515
 - com metais encapsulados, 500-501
 - contagem de elétrons em, 472-475
 - Método de Classificação de Ligações Covalentes, 510-513
 - mudanças químicas de ^{13}C para, 517
 - mudanças químicas de ^1H para, 518
- Compostos paramagnéticos, 351
- Compostos sanduíche inversos, 499
- Compostos sanduíche, 467, 468, 470, 493, 499
- Compostos síntese, 6
- Compostos-modelo, 6
- Comprimento de ligação
- C-N, 48
 - O-C, 48
 - S-C, 48
- Conceito de ácido-base de Lewis, 182-195, 264
- efeitos indutivos, 191-192
 - ligações halogênicas, 190-191
 - orbitais de fronteira, 183-186
 - pares de Lewis obstruídos, 194-195
 - quantificação da basicidade, 187-190
- Conceito de Arrhenius, 168
- Conceito de Brønsted-Lowry, 169-182
- acidez dos cátions aquosos, 181-182
 - acidez e basicidade da fase gasosa, 174-176
 - força ácida de compostos binários do hidrogênio, 180
 - força ácido-base, 170-171
 - medidas termodinâmicas em solução, 173-174
 - força dos oxiácidos, 181
 - solventes não aquosos, 170-171
 - superácidos, 171-172
 - superbases, 176-177
 - tendências na basicidade, 177-179
- Condições de pseudoprimeira ordem, 439
- Condutância, 245-246
- Condutividade, 218, 228-230
- Condutores, 227, 228
- Cones e pontos de Dirac, 272
- Configurações d^n , termos íons livres para, 404
- Configurações eletrônicas d^n , 421-425
- dos elementos, 31
 - metais de transição, 34
 - rótulo de simetria para, 414-415
- Confinamento quântico, 232
- Conformação do anel ligante, 323-326
- Connelly, N. G., 345
- Conservação orbital, 227-228
- Constante de blindagem, S, 30, 32-33
- Constante de Madelung, 224-225
- Constante de Planck, 11
- Constante de reatividade nucleofílica, 451
- Constante de Rydberg, 11, 12
- Constante dielétrica, 66
- Constantes de equilíbrio, 349-351
- Constantes de estabilidade, 349-351
- Constantes de formação, 349-352
- Constantes de velocidade, 431-433, 438, 439, 440
- e parâmetros de reatividade nucleofílica para grupos de entrada, 450
 - para grupos de saída, 451
 - para reações com $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$, 456
 - para reações de $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})\text{X}]^{n+}$, 447
 - para reações de transferência de elétrons de esfera externa, 454
 - para redução de complexos de isonicotinamida, 458
 - para redutores aqua, 456
- Contagem de elétrons, 472-475, 588, 594
- Contraíons quirais, 328
- Contraíons, 309, 328
- Cooper, L., 235
- Coordenadas cartesianas, 20
- Coordenadas esféricas, 20
- Corante vermelho de alizarina, 307
- Cores, complementares, 395-396
- Corson, D. R., 290
- Cotton, F. A., 7, 8, 490, 516, 522, 581, 599
- Courtois, 289
- $\text{Cr}(\text{CO})_6$, 472-473
- Cram, D. J., 257
- Criptandos, 256, 257
- Criptônio, 8, 295, 296, 299
- Crisotila, 241
- Cristais compactos, 216-218
- Cristais cúbicos, 215, 216
- Cristais iônicos, 217-218
- formação, termodinâmica de, 223-226
 - ligação em, 236-237

- Cristais metálicos, 218
 Cristais monoclínicos, 214
 Cristais ortorrômbicos, 214
 Cristais tetragonais, 214
 Cristais triclinícos, 214
 Cristais trigonais, 214
 Cristal cúbico de corpo centrado, 216-217
 Cristalização fracionada, 328
 Cristalografia de raios X, 6, 328, 507, 578
 Cristobalita, 238
 Cromato (CrO_4^{2-}), 182
 Cromo(0), 476
 Cromo(III), 395
 Cruzamento intersistema, 423
 CS (tiocarbonila), 484-485
 CSe (selenocarbonila), 484-485
 CTe (telurocarbonila), 484-485
 Cúbica de face centrada (cfc), 216
 Cubo, conversão para antiprismas quadrados, 52
 cup, 342
 Curie, M., 259, 285
 Curie, P., 259
 Curl, R. F., 7
- D**
 D_{2h} , tabela de caracteres, 142
 Dados termodinâmicos, 349-351
 Dalton, John, 9
 Datação por carbono, 268
 Davies, N. R., 200, 201
 Davy, H., 255
 Decametildizincoceno, 498-499
 Definição de Lux-Flood, de ácidos, 168
 Definição de Usanovich, de ácidos, 168
 Degeneração, de orbitais, 29
 Demócrito, 9
 Densidade dos estados, 228
 Densidade eletrônica, 14
 Dependência da temperatura, 234
 Deslocamento nucleofílico, 536-537
 Deslocamentos da borda, 237
 Deslocamentos em espiral, 237
 Deslocamentos, 218-219, 237
 Desproporcionamento, 251
 Deuteração catalítica, 545, 546
 Deutério (H^2), 253
 Dextrorrotatória, 100
 Di-hidrogênio (H_2), 126-127
 Dia, 342
 Diagrama de Latimer, 250-251, 252, 283
 Diagramas de coordenadas da reação, 430
 Diagramas de correlação, 406-407
 Diagramas de Frost, 251-253, 292
 Diagramas de Lewis, 45-50
 Diagramas de Tanabe-Sugano, 406, 408-413
 aplicações de, 416-420
 Dialquiditiocarbamato, 313
 Diamante, 7, 219, 265, 268-270
 Diazenida, 281
 Diborano (B_2H_6), 261, 262, 263, 264
 Diboreno, 266
- Dicroísmo circular (DC), 329
 Diferença de bandas, 227
 Difluorodiazeno, 87
 Difração de elétrons, 51
 Difração de nêutrons, 51
 Difração de raios X, 51
 Dimensões, 95
 Dímeros, 274
 Dimetilglioximato, 313
 Diodos emissores de luz (LEDs), 230, 231
 Diodos, 230-231
 emissores de luz, 230, 231
 Dióxido de carbono (CO_2), 276-277, 295
 estrutura de, 51
 grupo de orbital, 144-146
 projeção do operador, 151-154
 orbitais híbridos, 159
 orbitais moleculares, 142-147
 simetria com o grupo de orbital em, 143
 Dióxido de enxofre (SO_2), 290
 Dióxido de nitrogênio (NO_2), 284
 Dióxido de silício, 4, 277
 Dioxigenil, 287
 Dioxigênio. Ver O_2
 Direção, determinação, 328-329
 Dispersão ótica rotatória (DOR), 328-329
 Dispositivos supercondutores de interferência quântica (SQUID), 354
 Dissilano (Si_2H_6), 277
 Dissociação (D), 433, 434, 437-439, 443, 444, 446
 CO, 531-532
 fosfina, 531-533
 Distâncias de ligação, 64
 em espécies diatômicas, 130
 em moléculas diatômicas homonucleares, 129-130
 modelo ELP, 64-65
 Distorção, 54, 335
 Distorções e espectros de Jahn-Teller, 413-415
 Distorções tetragonais, 335
 Ditionito, 290
 Divisão orbital, 365-367
 Doador de pares de elétrons, 168
 Dopagem, 230-231
 Drago, R. S., 205, 206
 Drogas anticancerígenas, 7, 8
 Dunn, T. M., 365, 389
 Dureza absoluta (η), 203-204, 205-207
- E**
 E_A , 206-207
 Earnshaw, A., 60, 70, 239, 265, 523
 E_B , 206-207
 Efeito Cotton, 329
 Efeito de Jahn-Teller, 335, 384-385
 Efeito de nivelamento, 171
 Efeito do par inerte, 265
 Efeito estufa, 283-284
 Efeito fotovoltaico, 230-231
 Efeito Meissner, 234
 Efeito nefelauxético, 368
 Efeito quelato cinético, 444
- Efeito quelato, 350, 444
 Efeito *trans*, 450, 451-453
 Efeitos de empacotamento do cristal, 330
 Efeitos estéricos, 179
 na acidez e basicidade de Lewis, 191-193
 Efeitos indutivos, 177-179
 na acidez de Lewis e basicidade, 192-193
 Eixo de rotação de ordem mais alta, 77
 Eixo de rotação, 76-77, 84, 142
 Eixo principal de rotação, 77
 Eixo principal, 77
 Eixo triplo (C_3), 76
 Eixos z , 120, 142
 Elemento de volume, 20
 Elementos do Grupo 1 (IA) (metais alcalinos), 255-259
 Elementos do Grupo 13 (IIIA), 261-269
 Elementos do Grupo 14 (IVA), 267-280
 Elementos do Grupo 15 (VA), 279-285
 Elementos do Grupo 16 (VIA), 285-290
 Elementos do Grupo 17 (VIIA), 291-295
 Elementos do Grupo 18 (VIIIA), 295-301
 Elementos do Grupo 2 (IIA) (alcalino-terrosos), 259-261
 Elementos do grupo principal, 245
 alcalino-terrosos, 259-261
 eletronegatividade, 247-248
 energias de ionização, 248-249
 gases nobres, 295-301
 Grupo 13, 261-267
 Grupo 14, 267-280
 Grupo 15, 279-285
 Grupo 16, 285-290
 halogênios, 289-294
 metais alcalinos, 254-258
 propriedades físicas, 245-247
 propriedades químicas, 249-253
 Elementos *tetrel*, 247
 Elementos *triél*, 247
 Elementos, configuração eletrônica dos, 31
 Eletricidade, 5
 Eletroafinidade, 37-38, 57, 203
 Eletromagnetismo, 234
 Eletronegatividade absoluta (χ), 203, 204-205
 Eletronegatividade carbono-oxigênio, 136-137
 Eletronegatividade, 57
 absoluta, 203, 204-205
 acidez e, 180
 ângulo de ligação e, 59-63
 carbono-oxigênio, 136-137
 dos elementos do grupo principal, 246-247
 escalas, 57-59
 grupo, 62-63
 número estérico = 5 e, 61
 tamanho atômico e, 60-61
 unidades de Pauling, 58

- Eletronegatividades de Pauling, 57-59
- Eletronegatividades do grupo, 62-63
- Eletrônica do estado sólido, 229
- Elétrons
- blindagem, 30-36
 - carga negativa do, 11
 - carga nuclear efetiva, 30, 32-33, 35, 36
 - compartilhado, 45-46
 - contagem, 472-475, 581, 588, 590-593
 - contagem expandida do, 49
 - interação, 398-399
 - massa de, 11
 - natureza da onda de, 13-15, 17, 25
 - níveis de energia, 12, 13, 15, 32
 - ordem de preenchimento, nos orbitais, 26-30, 35-36
 - regra dos 18 elétrons, 472-479
 - spin*, 18
 - troca de paralelos, 27
- Elétrons compartilhados, 45-46
- Elétrons de valência, 45, 47
- constante de blindagem para, 32-33
 - contagens, 586, 594-597
 - em *clusters*, 594
 - em fragmentos organometálicos, 590
- Elétrons paralelos, troca de, 27
- Eliminação de hidreto, 544-545
- Eliminação redutiva, 535, 537-538
- Eliminação β , 544-545
- Ellis, A. B., 213, 242
- Ellis, J. E., 295
- Emissões infravermelhas (IV), 11
- EMO-5, 341-342
- Empacotamento compacto cúbico (ecc), 216, 217
- Empacotamento compacto hexagonal (ech), 216-217
- Empacotamento do ligante próximo (ELP), 50, 63-65
- Endofulerenos, 274-275
- Energia cinética, 15, 130
- Energia coulombiana de repulsão, 27-28, 29, 34
- Energia de ativação do campo do ligante, 437
- Energia de ativação, 430-431
- campo ligante, 437-438
 - efeito *trans* e, 450
- Energia de estabilização do campo cristalino (EECC), 356
- Energia de estabilização do campo ligante (LFSE), 365-368
- Energia de ionização, 34, 36-37, 38, 57, 130
- afinidade eletrônica e, 204
 - de ordem zero, 37-38
 - dos elementos do grupo principal, 247-248
 - eletronegatividade e efeitos de tamanho atômico, 59
- Energia de repulsão, entre elétrons, 27-28, 51
- Energia de troca, 27-29, 34
- Energia livre de ativação, 430
- Energias de ligação, 57
- Energias de rede, 224-225
- Energias potenciais dos orbitais, 132-133, 145-146, 386-387
- Energias vibracionais, 132
- Enigma das ligações de H, 197
- Entalpia
- de ativação, 430
 - de formação de aduto, 184, 203
 - de reação, 350
 - dissociação de ligação, 291
 - em reações ácido-base, 183
 - formação, 387
 - reticulado, 137-138, 221
- Entalpia de rede, 138-139, 224
- Entalpias de hidratação, 387
- de íons de metais de transição, 365-366
 - de íons de metais de transição M^{2+} , 387
- Entalpias de hidratação, de íons M^{2+} de metais de transição, 387
- Entropia de ativação, 430, 441
- Enxofre, 285, 288-290
- alótropos, 288
 - comparação entre $Fe(CO)_4$ e, 567
 - estruturas de, 288
 - viscosidade de, 288-289
- Enzima nitrogenase, 6
- Epicuro, 9
- Equação de Arrhenius, 430
- Equação de Balmer, 11
- Equação de Born-Mayer, 224
- Equação de De Broglie, 13-14
- Equação de onda, 16, 18-19
- Equação de Schrödinger, 14-26, 117
- Equalização de pK_a , 197
- Escândio, 10
- Esfera de coordenação, 309
- Esmeraldas, 259, 395
- Espectro de RMN, 517-519
- Espectrometria de massas, 175
- Espectros, 5, 6
- de I₂, 186
 - eletrônicos. Ver Espectros eletrônicos
 - infravermelho, 107, 109, 514-517
 - RMN, 517-519
- Espectros de absorção. Ver Espectros eletrônicos
- Espectros de transferência de carga (TC), 421-424
- Espectros eletrônicos, 354-355, 395-427
- $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$, 416
 - $[M(H_2O)_6]^{n+}$, 411-412
 - $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$, 413
 - $[V(H_2O)_6]^{3+}$, 406, 410, 418-419
 - aplicações de, 424-425
 - complexos tetraédricos, 420-421
 - de compostos de coordenação, 404-425
 - diagramas de correlação, 406-408
 - diagramas de Tanabe-Sugano, 406-411, 416-430
 - distorções de Jahn-Teller e, 413-415
 - espectros de transferência de carga, 421-423
 - regras de seleção, 405-406
 - Δ_o , determinação a partir de, 418-422
- Espectros infravermelhos (IV), 107, 109, 514-517
- Espectroscopia de Raman, 110
- Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN), 253
- Espectroscopia fotoelétrica, 130-133
- Espectroscopia por ressonância ciclotron de íon, 175
- Espectroscopia vibracional, 110
- Espenson, J. H., 435
- Estado de transição, 429
- Estados de oxidação, 250, 251, 253, 438
- Estados de rotação, 384
- Estados eletrônicos, transições entre, 405-406
- Estanho, 4, 267, 275, 279
- Estável, 432
- Estereoisômeros, 315
- Estereoquímica
- de $[CO(en)_2LX]^{n+}$
 - de substituição de base, 442
 - de substituições quadrado-planares, 449-450
 - hidrólise ácida, 444
 - isomerização de anéis quelatos, 448-449
 - reações de, 444-449
 - substituição em complexos *cis*, 447-448
 - substituição em complexos *trans*, 445-447
- Ésteres, hidrólise de, 459-460
- Estibinas, 282
- Estiramento assimétrico, 514
- Estiramento C–O, 107-109
- Estiramento simétrico, 514
- Estrôncio, 259
- Estrutura antifuoreto, 221
- Estrutura atômica, 9-44
- descobertas em, 11
 - equação de Schrödinger, 14-36
 - propriedades periódicas, 36-40
 - teorias de, 9-14
- Estrutura cúbica primitiva, 215
- Estrutura de aluminossilicato, 241
- Estrutura de bandas, sólidos cristalinos, 227-234
- Estrutura do tipo hifo, 585
- Estruturas de coordenação, 340-343
- Estruturas de cristal
- $CaCl_2$, 223, 277
 - compactado, 216-218
 - compostos binários, 219-221
 - compostos complexos, 221
 - $CsCl$, 220
 - cúbicas de corpo-centrado, 214-215
 - diamante, 219
 - hexagonal, 214
 - iônica, 219-220
 - metálico, 218
 - monoclínico, 214
 - $NaCl$, 219, 277
 - $NiAs$, 221
 - ortorrômbico, 214

- relação de raio, 222-223
 simples, 213-219
 tetragonal, 214
 TiO_2 , 221
 triclinico, 214
 ZnS , 220
- Estruturas de proteína, ligadas a hidrogênio, 69
- Estruturas eletrônicas de compostos de coordenação
 evidência para, 354-360
 teoria do campo cristalino, 355, 356
 teoria do campo ligante, 355, 357-374
 teorias de, 355-385
- Estruturas heptacoordenadas, 51, 336-337
- Estruturas metal-orgânicas, 341-342
- Etano, planos especulares, 80
- Éter de coroa, 257, 258
- Éteres cíclicos, 256
- Éteres, cíclicos, 256, 257, 258
- Etileno, polimerização, 6
- Etilenodiaminotetra-acetato (EDTA), 322
- Etilenoditiolato, 313
- Excitação, 232
- F**
- F_2 , orbitais moleculares, 128
- Farach, H. A., 242
- Fator de discriminação nucleofílica, 451-452
- Fator de normalização (N), 148-149
- $\text{Fe}(\text{CO})_4$, comparação entre o enxofre e, 571
- Ferro, 4-5
- Ferro(II), 395
- Ferro(III), 395
- Ferroceno, 469, 491-495, 511
- análogos carborano de, 592
- Ferromagnetismo, 354
- FHF^-
 ligação hidrogênio em, 195-196
 orbitais moleculares, 138-140
- Figgis, B. N., 382, 389
- Fio polieno, 4
- Fios de carbono, 3, 509-510
- Fischer, E. O., 505
- Flúor (^{19}F), 59, 291, 292
- Flúor, 202
- Fluoreto de cézio, 223
- Fluoreto de hidrogênio (HF), 68, 87
 orbitais moleculares, 137
 ponto de ebulição, 67
 propriedades de, 169
- Fluoreto de lítio, 137-138
- Fluorita (CaF_2), estrutura de, 220
- Fluxograma de representação, 97
- Força ácido-base, 170-171
 cátions aquosos, 181-182
 de compostos binários do hidrogênio, 180
 de oxiácidos, 181
 fatores eletrônicos em, 207
 medida de, 174-175
 solventes não aquosos e, 170-171
- Forças de atração, 15
- Forças de dispersão, 67
- Forças de London, 67, 68
- Forças intermoleculares, 195-199
 interações receptor-substrato, 195-196
 ligação de hidrogênio, 195-198
- Forma de gangorra, 54, 333
- Forma linear, 54
- Forma T distorcida, 54
- Formação de aduto, 203, 207
 ácido-base, 182, 183, 189-196
- Formação de cristais, a entalpia de rede para, 138-139
- Formalismo de buraco, 420
- Formas moleculares
 números de coordenação e, 355
 repulsão do par isolado, 53-55
- Fosfeto de índio, 232
- Fosfina (PH_3), 280
 ângulo de ligação, 60
 dissociação de, 532-534
 comprimento de ligação, 60
- Fosfitos, 282
- Fósforo, 2, 230-231, 279, 280
- Fotoionização, 175
- Fragmentos isoeletrônicos, 572
- Fragmentos isolobares, 570-578
- Fragmentos moleculares, 569-571
- Fragmentos octaédricos, 573, 574-575, 597
- Fragmentos quadrado-planares, 573-574
- Fragmentos tetraédricos, 570
- Frâncio, 255
- Frankland, E., 295
- Fulerenos quirais, 274
- Fulerenos, 3-4, 7, 269, 271, 273-275
 como ligantes, 500-501
- Fulminato (CNO^-), estruturas de, 48-49
- Fulvaleno, 469
- Função cosseno, 16
- Função de acidez de Hammett, 171-172
- Função de probabilidade radial, 21-23
- Função seno, 16
- Funções angulares, 19, 26,
 ϕ , 20-21
 θ , 20-21
 χ , 20-21
- Funções de onda, 14-26
 angular, 19, 20-21
 atômica, 18-26, 117
 molecular, 117
 moléculas diatômicas, 117
 normalização, 16
 orbitais, 14-15
 para a partícula em uma caixa, 16-17
 quadrada, 17
 radial, 20, 21-23
- Funções radiais, 20-23
- Fuoss, R. M., 25
- G**
- g (gerade), 124
- Galino, 266-267
- Gálio, 10, 265
- Gás de síntese, 560
- Gases inertes, 7-8
- Gases nobres, 8, 295
 compostos, 296-300
 elementos, 296-297
 eletronegatividade, 59, 248
 íons, 297
 propriedades de, 296
 química dos, 296-300
- Gay-Lussac, J. L., 9
- Gelo, 68
- Geometria antiprismática quadrada, 51, 52, 337-339
- Geometria antiprismática trigonal, 309, 335-336
- Geometria antiprismática, 51
- Geometria hexagonal, 309
- Geometria linear, 52
- Geometria molecular, 56, 65
- Geometria não linear, 332
- Geometria octaédrica, 52, 54, 308, 333, 335
- Geometria pentagonal bipiramidal, 51, 52, 54, 336-337, 591
- Geometria piramidal hexagonal, 309
- Geometria prismática trigonal, 309, 335-336
- Geometria tetraédrica, 2, 52, 333-334
 dipolos de ligação e, 67
- Geometria trigonal bipiramidal, 51, 52, 53-54, 334
- Geometria trigonal, 52
- Geometrias *cis*, 310
- Geometrias de coordenação
 complexos de coordenação, 330-341
 compostos inorgânicos, 2, 3
 metais de transição, 1, 357
- Geometrias dodecaédricas, 337-339, 591
- Geometrias *trans*, 310
- Gerloch, M., 41
- Germânio, 10, 228, 228, 246, 267, 274, 279
- Gil, V. M. S., 41
- Gillard, R. D., 345, 389, 424, 462
- Gillespie, R. J., 51, 63, 65
- Gilli, G., 197
- Gimarc, B. M., 70
- Goldschmidt, 236
- Gordon, G., 462
- Grafeno, 4, 7, 269, 270
- Gráficos MLX, 512
- Grafino, 272-274
- Grafite, 7, 246, 268-270
- Grafite de potássio, 268
- Graus de liberdade, 101
- Gray, H. B., 433
- Greenwood, N. N., 239, 241, 242, 254, 255, 259, 265, 278, 279, 284, 285, 303, 309, 523
- Griffith, J. S., 311, 357
- Grignard, V., 469
- Grupo de pontos C_{2v} , 107-108
- Grupo de pontos D_{2h} , 108
- Grupos alquila, 1-3, 502-503
- Grupos arila, 3
- Grupos de orbitais, 139-141, 142
 BF_3 , 157
 CO_2 , 144-145, 146

de representação redutível, 142
 método do operador projeção para, 155-161
 simetria no CO_2 , 142
 Grupos de pontos, 80-89
 alta simetria, 89
 C e D, 84-89
 C_{2v} , 108
 D_{2h} , 108-109
 de alta simetria, 83
 de baixa simetria, 82, 83
 determinação, de moléculas, 142
 método de atribuição, 81-82
 moléculas quirais, 100-101
 propriedades, 90-92, 99
 representações, 92-100
 S, 83, 84, 85
 tabela de caracteres para, 95-100
 Grupos eletronicamente equivalentes, 567-569
 Grupos I_h , 89
 Grupos O_h , 89
 Grupos T_d , 89
 Grupos, tabela periódica, 10. Ver também Grupos de pontos
 de alta simetria, 83, 89
 de baixa simetria, 82, 83
 propriedades e representações de, 90-100

H

H_2
 como ácido conjugado, 169
 formação fotoinduzida de, 423-424
 orbitais moleculares, 126-127
 H_2O . Ver Água
 H_2S
 ângulo de ligação, 59, 60
 comprimento de ligação, 60
 H_2Se
 ângulo de ligação, 59, 60
 comprimento de ligação, 60
 H_2Te
 ângulo de ligação, 60
 comprimento de ligação, 60
 Haber, F., 282
 Hagen, J., 574
 Haletos de lítio, 199
 Haletos de mercúrio(I), 199
 Haletos de prata, 199
 Haletos, solubilidade relativa dos, 199
 Halogênio, eletronegatividade, 59
 Halogênios, 289-296
 níveis de energia para, 205-206
 Halopiridinas, 178
 Hargittai, I., 60, 70, 111
 Hargittai, M., 111
 HCN, 87
 HCP, 56
 He_2 , orbitais moleculares, 126-127
 Heisenberg, W., 5, 14
 Hélices canhotas, 321-322
 Hélices destrás, 321-322
 Hélio, 7, 295, 297
 abundância de, 296
 descobertas de, 282
 eletronegatividade, 59
 propriedades de, 296

Heptano, 191
 Hérisson, experimento de metátese, 555
 Heteroátomos, 590
 Heteroboranos, 589-591
 Hexadentado, 312
 Hexaferrocenilbenzeno, 498
 Hexafluoreto de xenônio, 298
 Hexano, 186
 HF. Ver Fluoreto de hidrogênio (HF)
 Hidrazina, 281-282
 Hidretos de nitrogênio, 282
 Hidretos, 281-282
 Hidrocarbonetos, ativação de, por superácidos, 170
 Hidroformilação, 546-550
 Hidrogenação, por catalisador de Wilkinson, 552-553
 Hidrogênio agóstico, 548
 Hidrogênio, 45
 abundância de, 254
 agóstico, 547
 constante de Rydberg para, 11
 eletronegatividade, 59, 247
 estados de oxidação, 250
 funções de onda, 19-20
 isótopos, 253
 modelo de Bohr do, 12
 níveis de energia, 13
 orbitais moleculares de, 118
 ponte, 1, 2
 posição na tabela periódica, 253
 propriedades químicas, 254-255
 terminal, 1, 2
 Hidrólise de base, 445
 Hidrólise de ésteres, amidas, e peptídeos, 459-460
 Hiponitrito, 284
 Hitchman, M. A., 382, 389
 Hoffman, D. C., 569
 Hoffmann, R., 132, 228, 569-576
 HOMO-LUMO, 184, 212

I

I_2 , espectros de, 188
 Icosaedro, 591
 IF_5 , 54
 IF_7 , forma de, 54
 Ímãs quirais, 328
 Ímãs, supercondutores, 234
 Imperfeições, em sólidos, 237-238
 Índio, 265
 Indústria química, 5-6
 Influência *trans*, 453
 Ingold, C. K., 168
 Insaturação coordenativa, 330
 Inserção de carbonila, 540-543, 544
 Instável, 432
 Inter-halogênios, 293-295
 Interação covalente, 139
 Interações aceptor- π , 359-360, 376-378
 Interações doador- π , 378-379
 Interações doador- σ , 358-359, 361, 373-374
 Interações elétron-elétron, 34-35
 Interações metal-ligante, 510-513
 Interações receptor-substrato, 198-199

Interações π , 359-363
 entre CO e átomo metálico, 479
 Interações σ , 357-358
 entre CO e átomo metálico, 478
 Interferência estérica, 330
 Inversão (*i*), 77-78, 79
 Iodeto, 202
 Iodo, 186, 291-2
 IOF_4^- , 56
 Íon acetileno, C_2^{2-} , 127
 Íon ciclopentadieno, C_5H_5^- , 281
 Íon hidrogênio (H^+), 254
 Íon hidrônio, 168-169, 170
 Íon hidróxido, 168-169
 Íon metálico hidratado, 182-183
 Íon nitrônio, 171
 Íon perxenato, 301
 Íon sodeto, 258
 Íon *trapping*, 175
 Ionização parcial, 171
 Íons
 complexos, 309
 negativos, 309
 Zintl, 595
 Íons alcalinos, 257
 Íons aquosos, divisão de orbitais e energia média de emparelhamento para, 365
 Íons
 classe (a), 201-202, 326
 classe (b), 201-203
 complexos, 307, 308
 de quebra de estrutura, 227-228
 formadores de estrutura, 227
 livres, 402
 negativos, 309
 poli-iodo, 293
 poliatômicos, 293
 positivos, 36
 Zintl, 595
 Isoeletrônico, 46
 Isolante, 227, 228
 Isomerismo ambidentado, 315, 326-327
 Isomerismo de coordenação, 325-326
 Isomerismo de ionização, 325
 Isomerismo de ligação, 315, 326-327
 Isomerismo do hidrato, 324-325
 Isomerismo do solvente, 324
 Isomerismo, 315-329
 ambidentado, 315
 combinações de anéis quelatos, 321-323
 complexos hexacoordenados, 317-321
 complexos tetracoordenados, 316-317
 conformação do anel ligante, 323-325
 coordenação, 325-326
 de ligação, 315, 326-327
 do solvente, 324
 hidrato, 324-325
 ionização, 325
 quiralidade, 317
 Isomerização, de anéis quelatos, 446-447
 Isômero, 315
 ambidentado, 326-327

- cálculo, 323-325
cis, 315
 constitucional, 324-327
 coordenação, 315
 estereoisômeros, 315
fac, 317-318
 fluxograma, 316
 hidrato, 315
 ionização, 315
mer, 317-318
 quirais, 317, 328
 separação e identificação de, 328-330
 solvente, 315
trans, 315-316
- Isômeros [Mabedef], 319-321
 Isômeros *cis*, 6-7, 308, 315
 Isômeros constitucionais, 324-327
 Isômeros de coordenação, 315
 Isômeros de hexacoordenados, 310
 Isômeros de ionização, 315
 Isômeros do hidrato, 325
 Isômeros *fac*, 317-318
 Isômeros faciais, 317-318
 Isômeros *mer*, 317-318
 Isômeros meridionais, 317-318
 Isômeros óticos, 309
 Isômeros quirais, 315, 316, 328
 Isômeros solventes, 315
 Isômeros *trans*, 308, 315-316
 Isótopos ^{10}B e ^{11}B , 264
 Isótopos, hidrogênio, 253
- J**
 Jaffé, H. H., 58
 Jordan, R. B., 462
 Jørgensen, S. M., 6, 307, 308, 309, 327
 Junção *p-n*, 230
- K**
 Katakis, D., 462
 Kealy, T. J., 469
 Kekulé, F. A., 9
 Kettle, S. F. A., 111
Klado (ramificado) boranos, 585
 Kroto, H., 7
 Kubas, G. J., 487
- L**
 Lacunas (ausência de elétrons), 227
 Ladd, 236
 Langa, F., 303, 502
 Langford, C. H., 433, 439
 Lantanídeos, 339
 configuração eletrônica de, 34, 36
 Laser de estado sólido, 232
 Lehn, J.-M., 257
 Lei da velocidade, 434
 Lei de absorção de Beer-Lambert, 396-397
 Levitação magnética, 234
 Levorrotatória, 100
 Lewis, G. N., 45
 Li_2 , orbitais moleculares, 127
 Liebig, J., 167, 468
 Ligação, 172
 CO, 476-478
 diagramas de elétron-ponto de Lewis, 45-50
 doador-aceptor, 183-184, 186
 em complexos di-hidrogênio, 487
 em complexos quadrado-planares, 368-371
 em cristais iônicos, 236-237
 em orbitais moleculares, 117-118, 140-142
 entre átomos metálicos e sistemas orgânicos
 π , 491-501
 hidrogênio, 67-69, 140-142, 195-198, 227
 interações, 2
 iônica, 138
 ligações de valência, 311
 método de sobreposição angular, 355
 orbitais híbridos, 159-162
 polaridade molecular, 66-67
 primária, 309
 química de coordenação e, 349-394
 repulsão do par de elétrons da camada de
 valência, 51-65
 secundárias, 309
 três centros, dois elétrons, 261-262
 Ligação covalente coordenada, 182
 Ligação de hidrogênio, 67-69, 195-198
 efeito de cátions sobre, 226
 grupos de orbitais e, 139-141
 Ligação doador-aceptor, 183-184, 186
 Ligação π , 1, 3, 362-364, 369-373, 453
 efeitos, 453
 Ligação primária, 309
 Ligação π metal-para-ligante, 362-363
 Ligações B-halogênio, 50
 Ligações covalentes, 1
 coordenadas, 182
 Ligações de valência, 311
 Ligações Δ , 1
 Ligações dipolares, 66
 Ligações duplas, 46, 55-56, 577
 Ligações em três centros, dois elétrons, 260-261
 Ligações halogênicas, 190-191
 Ligações iônicas, 137
 Ligações metal-carbono, 1, 508-515
 Ligações metal-metal, 582-588
 múltiplas, 578-583
 Ligações múltiplas, 2, 55-56, 580-585
 em compostos de Be e B, 49-50
 Ligações polares, 66-67, 132-137
 energias de ligação, 57
 Ligações quádruplas, 1, 578, 580-583
 Ligações quártuplas, 1, 2, 581-582
 Ligações secundárias, 309
 Ligações simples, 2, 577
 Ligações triplas, 55-56, 266-267, 580
 Ligações σ , 1, 358-359, 368-369, 372, 376, 504
 efeitos, 453-454
 Ligante de função L, 510
 Ligante de função X, 510
 Ligante de função Z, 510
 Ligante fluorado triazapentadienil, 330-331
 Ligantes alceno (vinila), 505
 Ligantes alquila, 504-505
 Ligantes aniônicos, 314
 Ligantes arila, 504
 Ligantes bidentados, 351-352
 Ligantes coordenados, reações de, 459-461
 Ligantes cumulenilideno, 509
 Ligantes cumuleno, 509
 Ligantes de alquinila, 504-505
 Ligantes de carbino (alquilidino), 507
 Ligantes de pontes, 314
 Ligantes doador- π , 362
 Ligantes monodentados, 311-312, 350-351
 Ligantes multidentados, 323-324
 Ligantes orgânicos, 467-468
 Ligantes quelantes, 312
 Ligantes tipo pinça, 539-540
 Ligantes, 2, 199, 307, 309
 ângulos de cone, 533
 aniônicos, 314
 bidentados, 312, 351-352
 campo forte, 363
 campo fraco, 363
 carbeto, 508-509
 carbonila (CO), 478-485, 484-485
 ciclopentadienila, 493-494
 classificação de, 383-384
 com sistemas π estendido, 488-494
 complexos di-hidrogênio, 487
 coordenado, reações de, 459-461
 cumulenilideno, 509
 dissociação e substituição, 531-534
 em ponte, 314
 em química de organometálicos, 478-494
 fulerenos como, 500-501
 complexos hidreto, 487-488
 modificação de, 540-545
 monodentados, 311-312, 350-351
 multidentados, 326-327
 NO, 485-486
 nomenclatura, 311-314
 orgânicos, 470-471
 pinça, 539-540
 quelantes, 312
 reações envolvendo o ganho ou perda de, 531-540
 semelhante ao CO, 484-486
 Ligas supercondutoras de baixa temperatura, 234
 Limite de campo forte, 406
 Limites de grão, 237
 Lítio, 255
 Locklear, J. N., 295
 Luz
 absorção da, 395-397
 energia de, 11, 12
 infravermelho, 11
 polarizada, 328
 rotação do plano de polarização, 100
 ultravioleta, 11, 328
 visível, 11, 396
 Luz polarizada, 328
 rotação de, 100
 Luz ultravioleta, 11, 130, 328
 Luz visível, 11, 396
- M**
 Macintyre, J. E., 523
 Mackenzie, K. R., 290
 Magnésio, 259, 260
 Magnetos supercondutores, 354
 Matriz de transformação, 92-94, 97-98
 Matrizes bloco-diagonalizadas, 97
 Matrizes, 91-92, 97-98
 McCleverty, J. A., 345, 389, 424, 462
 McClure, D. S., 365, 389
 Mecânica quântica, 5
 Mecanismo anel *whizzer*, 519
 Mecanismo da diolefina (emparelhada), 554-555
 Mecanismo de base conjugada, 442-444
 Mecanismo de Cossee-Arlman, 560
 Mecanismo de pseudoaminado, 443
 Mecanismo de troca, em reações quadradas-planares, 449

- Mecanismo do carbeno (não emparelhado), 556-558
- Mecanismo emparelhado, 555-556
- Mecanismo íntimo, 433
- Mecanismo não emparelhado, 555-557
- Mecanismos de Chauvin, 556
- Mecanismos de reação
- adição oxidativa, 535-537
 - associativas, 433-434, 441-442, 449-451
 - complexos de pré-associação, 436-437
 - consequências cinéticas das vias de reação, 433-437
 - de ligantes coordenados, 459-461
 - efeito *trans*, 450-452
 - eliminação redutiva, 537-538
 - estereoquímica das reações, 444-449
 - evidências experimentais na substituição octaédrica, 437-444
 - fundamentos, 429-430
 - organometálicos, 531-545
 - reações de inserção, 540-544
 - reações de oxirredução, 454-460
 - reações de substituição, 431-433, 448-451
 - reações modelo, 460-461
- Mecanismos de substituição, 433
- Mecanismos de torção, 448
- Mecanismos estequiométrico, 433
- Medidas termodinâmicas, em soluções, 173-174
- Melanoma, 274
- Mendeleev, D. I., 5, 10, 267
- Metais
- alcalinos, 253-257
 - carga sobre, 380-381
 - condutância de, 228-230
 - encapsulados, 500-501
 - propriedades de, 218-219
 - propriedades físicas, 245-246
 - supercondutores, 234-237
- Metais alcalinos (grupo 1), 245
- elementos, 259
 - propriedades químicas, 255-259
- Metais classe (b), 200-201
- Metais de transição
- configurações eletrônicas de, 34
 - geometrias de coordenação, 2, 6
 - níveis de energia para, 35
 - níveis de energia, 34
- Metais encapsulados, 500-501
- Metaloboranos, 590-592
- Metalocarbóranos, 590-592
- Metaloceno, livre de carbono, 576
- Metalocenos binucleares, 498-499
- Metalocenos, 493-498, 576
- Metalociclos, 504
- Metalocoróas, 257
- Metaloides, 246
- Metaloligantes, 342-343
- Metanida, 276
- Metano, 2
- ativação de, por superácidos, 171
 - descrição de orbital híbrido de, 159
 - forma de, 53
- ligações de hidrogênio, 69
- simetria, 77
- vetores de ligação em, 160
- Metanol (CH_3OH), 169
- Metátese, 328
- catalisadores, 557, 558
 - olefina, 554-559, 556-561
- Metátese de alcino, 558-559
- Metátese de fechamento de anel, 557, 558
- Metátese de ligação σ , 539
- Metilpiridinas, 178
- Método de Classificação de Ligações Covalentes (CBC), 510-513
- Método de Gouy, 353-354
- Método do ligante neutro, de contagem de elétrons, 472
- Método do operador projeção, 155-160
- Método do par doador, de contagem de elétrons, 472-473
- Método RMN de Evans, 353-354
- Meyer, L., 5, 10
- Micas, 240
- Microcristais, 69
- Microestados, 398-402, 404
- Microscopia de transmissão, 270
- Miessler, G. L., 494
- Migração de alquila, 542-545, 547
- Millikan, R. A., 11
- Minerais
- estruturas de, 213
 - estudo de, 5-6
- Mistura de orbitais, 124-126
- Modelo de sobreposição angular, 355, 373-383
- casos especiais, 383
 - interações doador- σ , 374-376
 - interações aceptor- π , 376-378
 - interações doador- π , 378-379
 - magnitudes de e_σ , e_π e Δ_o , 380-383
 - outros formatos, 388
 - parâmetros, 375, 377, 381, 382
 - preferências de tetra e hexacoordenada, 385-388
 - série espectroquímica, 379-380
 - série magnetoquímica, 383-384
- Modelo nuclear do átomo, 11
- Modelos de ácido-base
- ácidos e bases duros e moles (HSAB), 199-207
 - como conceitos organizadores, 167
 - conceito de Arrhenius, 168
 - conceito de Brønsted-Lowry, 169-182
 - forças intermoleculares, 195-199
 - história de, 167-168
 - Lewis, 182-195
- Modos de pontes, de CO, 480-481
- Modos vibracionais, 107-110
- Moissan, 290
- Moléculas apolares, 67
- Moléculas biológicas, contendo íons metálicos, 6, 7
- Moléculas de ácido polinucleicos, 68
- Moléculas diatômicas heteronucleares, 122, 132-139
- compostos iônicos, 137, 138
 - ligações polares, 132-137
 - monóxido de carbono, 135-137
- Moléculas diatômicas homonucleares, 122, 132
- comprimento de ligação em, 129-130
 - de primeiros e segundo períodos, 125-129
 - espectroscopia fotoelétrica, 130-133
 - mistura de orbital, 124-126
 - níveis de energia, 126
- Moléculas dissimétricas, 100-101
- Moléculas pentacoordenadas, 51, 275, 334
- Moléculas quirais, 100-101
- Moléculas, carga formal de, 47-49
- Momento angular orbital, 352, 398
- Momento dipolar, 66-67
- Momento magnético orbital, 352
- Momento magnético, μ , 18, 126, 351, 352-354
- Mond, L., 469
- Mono-haptociclopentadienil, 471
- Monóxido de carbono (CO), 87, 135-137, 275, 478-484
- espectro eletrônico, 128, 132
 - formação de ponte, 481-482
 - orbitais moleculares, 134, 136-137
- Montmorillonita 240
- Moore, J. W., 462
- Moseley, H. G. J., 11
- Movimento de translação, 105
- Movimento rotacional, 105
- Movimentos moleculares
- de água, 103
 - de XeF_4 , 106
- Movimentos vibracionais, 105-106, 107
- Müller, K. A., 235
- Mulliken, R. S., 58, 203
- Multiplicidade de rotação, 26
- Multiplicidade, 26-27
- spin*, 27, 400
- Murillo, C. A., 8, 303, 523
- N**
- N_2
- espectro fotoelétrico, 131
 - orbitais moleculares, 128, 130, 132
- N_2H_4 , 87
- Nachod, F. C., 303
- NaCl
- estrutura cristalina, 275
 - relação de raio, 222
- Nacnac, 313
- Nano “cebolas”, 274
- Nanocristais, 232-233
- Nanofitas, 3, 270-271
- Nanopartículas, 232-233
- para distribuição de medicamentos, 274
- Nanotubos, 7, 270-271, 274
- Nanotubos de carbono, 4, 270

- Não metais, propriedades físicas, 245-246
 Natta, G., 6
 NCl_3 , ângulo de ligação, 59
 Ne_2 , orbitais moleculares, 128
 Neon, 296, 297
 eletronegatividade, 59
 Neville, S. M., 345
 NF_3 , momento dipolar, 66
 NH_3 , Ver Amônia (NH_3)
 Nido borano, 588-590, 592, 594, 595
 Nierengarten, J.-F., 303, 502
 Niqueloceno, 497-498
 Nitrato, 284
 Nitrato de amônio, 283
 Nitreto de boro (BN), 265-266
 Nitreto de sódio (Na_3N), 280
 Nitreto, 280
 Nitrila, 284
 Nitrito, 284
 Nitrogênio, 292
 abundância de, 279
 conversão para amônia, 6
 Diagrama de Frost, 251
 hidretos, 281-282
 íons, 280-281
 orbitais, 154
 propriedades de, 279
 Nitrosila, 284
 Nitrosênio, 284
 Níveis de energia
 concentração de, 228
 de carbono, 398
 de diatômicos homonucleares, 125
 de elétrons, 12, 14, 15, 32
 magnitude das divisões de, 380-381
 orbitais moleculares, 122-123
 para elementos de transição, 35, 36
 para halogênios, 204-205
 ressonância e, 46
 Nível de Fermi, 230
 Nível expandido, 46
 Nódulos angulares, 24, 25-26
 Nódulos esféricos, 24
 Nódulos radiais (nódulos esféricos), 24
 Normalização, 153
 Normalização da função de onda, 16
 Notação σ , 120
 NS (tionitrosila), 485
 Nucleófilos à base de carbono, 203
 Número de Avogadro, 224, 227
 Número estereo, 51, 52
 4, 53
 5, 53-54, 56, 61
 6, 54
 7, 54
 Número quântico de momento angular orbital, 399
 Número quântico de momento angular *spin* total, 399
 Número quântico de momento angular total, 399
 Números atômicos, 11
 Números de coordenação (NC), 40, 215, 223, 333-344
 carbono, 1-2
 formas moleculares e, 355
 maior, 339-340
 NC 1, 2 e 3, 330-332
 NC 4, 332-334
 NC 5, 334
 NC 6, 335-336
 NC 7, 336-337
 NC 8, 337-339
 Números de oxidação, condições para altos e baixos, 458-459
 Números quânticos principais, 11
 Números quânticos, 11, 12, 17
 de átomos multieletrônicos, 397-405
 funções de onda atômicas, 18-26
 L, 399, 400-401
 magnético (ml), 18
 momento angular(l), 18, 21
 principal (n), 18, 21
 princípio de *Aufbau* de, 26-30
 S, 399, 400-401
 spin (ms), 18
 Nyholm, R. S., 51
- O**
 O_2 , 283-285
 espectro fotoelétrico, 131
 orbitais moleculares, 128-129, 132
 O_3 , 287-289
 Octadecaedro, 591
 Octaedro, 591
 Octaedro encapuzado, 336-337
 OH, eletronegatividade, 62
 Olah, G., 171
 Onnes, K., 234
 Operação de identidade (*E*), 75, 90
 Operação de reflexão, 77, 79
 Operação de rotação (C_n), 76-77, 79
 Operação de rotação-reflexão (S_n), 78, 79
 Operação inversa, 90
 Operações, simetria, 75-80
 classes de, 95
 identidade, 75
 inversão, 77-78, 79
 matrizes de transformação, 97-98
 matrizes, 91-92
 para água, 92-93, 147
 para amônia, 90
 para grupos de ponto de alta simetria, 89
 reflexão, 77, 78
 representações de matriz, 92-93
 rotação, 76-77, 79
 rotação-reflexão, 78, 79
 Operador hamiltoniano, 14-15
 Operador, 14
 Orbitais antiligantes, 119-120, 495
 Orbitais atômicos degenerados, 124-125
 Orbitais atômicos, 151
 combinações lineares de, 117
 curvas de probabilidade do elétron, 33
 degenerados, 29, 124-125
 em amônia, 151
 orbitais apropriados, no átomo central, 144
 formação de orbitais moleculares do, 117-122
 mistura de orbital, 124-126
 moléculas diatômicas heteronucleares, 135
 moléculas diatômicas homonucleares, 132, 135
 ordem de preenchimento, 26-30, 35-36
 origem matemática de, 20
 superfícies de densidade eletrônica para 24
 superfícies nodais, 23-26
 Orbitais *d*, 121-122, 330, 356, 358, 365, 371-373, 375-379, 386, 388
 energias relativas, 578
 interações das ligações entre metais, 578
 para complexos octaédricos, 357
 para complexos tetraédricos, 420-421
 transições entre, 420
 Orbitais D_{4h} , 414-415
 Orbitais de fronteira, 136-137
 suporte espectroscópico para, 186-187
 reações ácido-base e, 183-186
 Orbitais externos do átomo, representações redutíveis de, 142
 Orbitais híbridos, 159-162
 Orbitais ligantes, 374
 Orbitais ligantes esqueléticos, 583
 Orbitais moleculares de ligação, 119
 Orbitais moleculares ocupados de maior energia (HOMOs), 127, 132, 136-137, 151, 182
 Orbitais moleculares, 117-166
 antiligante, 119-120
 B_2 , 127
 Be_2 , 127
 BF_3 , 157-160
 C_2 , 127
 CO, 134, 476
 CO_2 , 141-146
 complexos octaédricos, 357-363
 complexos quadrado-planares, 477
 compostos iônicos e, 137, 138
 energia de emparelhamento e, 122
 energias potenciais, 133
 espectroscopia fotoelétrica, 130-133
 F_2 , 128
 ferroceno, 493-494
 FHF^- , 139-141
 formação de, 144-145
 formação de, a partir de orbitais atômicos, 117-122
 fronteira, 136-137, 182-186
 H_2 , 126-127
 H_2O , 147-150
 He_2 , 126-127
 HF, 136
 Li_2 , 127
 LiF, 137-138
 ligação, 118, 139-141
 mistura de orbital, 124-126
 modelo de sobreposição angular, 373-384

- moléculas diatômicas heteronucleares, 132-139
 moléculas diatômicas homonucleares, 122, 132
 monóxido de carbono, 135-137
 N_2 , 127, 131, 478
 não ligante, 119, 122
 de menor energia não ocupado, 136-137, 183
 Ne_2 , 128
 NH_3 , 151-155
 níveis de energia, 123-124
 O_2 , 128-129, 132
 ocupado de maior energia, 127, 136-137, 158, 186
 orbitais d , 121-122, 371-373
 orbitais híbridos, 159-162
 orbitais p , 119-121
 orbitais s , 118-120
 orbitais π^* , 120-121
 orbitais π , 120-121, 373
 para moléculas maiores, 138-162
 para sistemas π cíclico, 489
 sólidos cristalinos, 224-231
 tetraédrica, 375-376
 Orbitais não ligantes, 119, 121
 Orbitais p , 119, 120-121, 358-359, 362, 363, 378
 Orbitais π , 120-121, 362, 373
 para sistemas lineares, 489
 Orbitais quadrado-planares, sistema de coordenadas para, 368
 Orbitais s , 118-120, 358-359, 388
 Orbitais π^* , 120-121, 359, 362, 363
 Orbitais σ , 121, 370, 422
 Orbitais, 14, 15. Veja também Orbitais atômicos; Orbitais moleculares
 antiligante, 119-120, 497
 banda de, 227
 equações, 18
 fronteira, 136-137, 182-186
 grupo, 139-142, 144-146, 157
 híbridos, 159-162
 ligantes, 375
 não ligante, 119, 121
 representações e, 98
 Orbital ligante de estrutura, 584
 Orbital molecular de menor energia não ocupado (LUMO), 136-137, 184
 Ordem de ligação, 51, 124, 126
 Ordem, 95
 em reações, 430
 Orgel, L. E., 311, 357
 Ortonitrato, 284
 $Os(C_5H_5)_2$, 87
 Ouro, 4, 5
 Oxalato, 313
 Oxiácidos, força, 181
 Oxidação, efeito da, nas distâncias de ligação Re-Re, 581
 Óxido nítrico, 283, 284
 Óxido nítrico, 69, 283, 284
 Óxidos de nitrogênio, 283-285
 Óxidos de xenônio, 298, 299
 Óxidos metálicos, 4
 Oxigênio, 295
 diagrama de Latimer, 250-251
 energias potenciais dos orbitais, 145
 estrutura de, 284-285
 moléculas que contêm enxofre e, 290
 propriedades de, 285, 290-292
 Oxíons, 282-284
 Oyama, S. T., 562
 Ozonida, 287
 Ozônio, 286-287
- P**
 p -diclorobenzeno, planos especulares, 80
 $P(C_6H_5)_3$, 87
 Par isolado axial, 53
 Par isolado equatorial, 53
 Paramagnetismo, 351
 Parâmetros de dureza, 205
 Parâmetros de reatividade nucleofílica, 450
 Pares de Cooper, 235-236
 Pares de Lewis obstruídos (FLPs), 194-195
 Pares isolados, 45, 55, 66, 140
 Partícula em uma caixa, 16-17
 Partículas subatômicas, 5
 descobertas de, 11-14
 Partington JR, 41
 Pauling, Linus, 38, 57, 58, 69, 309, 311
 Pauson, P. L., 469
 PBr_3 , 59
 PCl_3 , 59
 ângulo de ligação, 59
 grupos de ponto, 87
 Pearson, R. G., 58, 199-201, 207, 462
 Pedersen, C. J., 257
 Penta-aminacobalto(III), 443
 Penta-haptociclopentadienila, 471
 Pentadentado, 312
 Pentóxido de dinitrogênio, 284
 Peptídeos, hidrólise de, 459-460
 Perclorato, 292
 Período, 10
 Peroxido, 287
 Peroxinitrito, 283
 Peroxodissulfato, 290
 Peso molecular, pontos de ebulição e, 68
 Pesos atômicos, 9-10
 PF_3 , 59
 Pinça molecular, 198
 Pirazoliborato (escorpionato), 313
 Piridina, 174, 179
 Piridinas 2,6-di-substituídas, 177
 Pirofilita, 240
 Planos especulares, 77, 83, 85
 Planos especulares diedrais, 86
 Planos especulares horizontais, 85
 Planos especulares verticais, 86
 Platina, 4
 quadrado planar, 8
 Plumbanos, 278
 Polaridade molecular, 66-67
 Polarimetria, 328
 Poliedro metal-orgânico (MOP), 341
 Poliedros, fragmentos isolobares, 575
 Polimerizações de Ziegler-Natta, 559-560
 Polímeros de coordenação, 340
 Polímeros, 274
 Polônio, 10, 285, 289
 Pólvora, 5
 Pontes poli-inodil, 509
 Pontes polieno, 509-510
 Pontes polienodil, 509
 Ponto de congelamento da água, 68
 Pontos de ebulição, compostos de hidrogênio, 67-68
 Pontos de rede, 215
 Pontos quânticos, 232-233, 271
 Poole, C. P., 242
 Popelier, P. L. A., 65
 Posições axiais (*trans*), 54
 Potássio, 255
 Potenciais de eletrodo, de espécies do cobalto e do cobre em solução aquosa, 458-459
 Potencial de ionização, 36-37
 Potencial de redução padrão, 252-253
 Powell, H. M., 51
 Powell, P., 303
 Prata, 4
 Priestley, J., 285
 Princípio da exclusão de Pauli, 26, 398
 Princípio da incerteza de Heisenberg, 14
 Princípio da incerteza, 14
 Princípio da reversibilidade microscópica, 430
 Princípio de *Aufbau*, 26-30
 Prisma trigonal encapuzado, 336-337
 Prismas hexagonais, 216
 Processo de ácido acético tipo Monsanto, 550-551
 Processo de Fischer-Tropsch, 560-561
 Processo de Haber-Bosch, 6, 282
 Processo de Smidt, 551-552
 Processo redox, 423-424
 Processo Wacker, 551-552
 Produtos químicos industriais, mais produzidos, 246
 Projeção do operador, 151-154
 Projeto Manhattan, 6
 Propriedade associativa, 90
 Propriedades de onda, dos elétrons, 13-14, 15
 Propriedades periódicas dos átomos, 36-40
 eletroafinidade, 37-38
 raios covalentes e iônicos, 38-40
 Propriedades químicas, principais grupos de elementos, 249-253
 Propriedades tixotrópicas, 240
 Próton, 253
 Pseudo-halogênicos, 295, 568
 Pseudorotação, 448-449
 $PtCl_4$, 87
- Q**
 Quartzo- α , 239
 Quartzo- β , 239
 Quartzo, 238, 239
 Quelatos, 312
 Química ambiental, 1

- Química bioinorgânica, 1, 6
 Química de coordenação, 307
 espectros eletrônicos, 395-427
 estruturas e isômeros, 307-349
 ligação, 349-394
 nomenclatura, 311-315
 reações e mecanismos, 429-466
 Química de organometálicos, 467-530
 antecedentes históricos, 468-470
 ligação entre átomos metálicos e sistemas π orgânicos, 491-502
 ligantes em, 476-490
 ligantes orgânicos e nomenclatura, 470-471
 paralelos entre a química do grupo principal e, 567-604
 regra dos 18 elétrons, 472-479
 Química do estado sólido, 213
 Química do grupo principal, 245
 complexos de carbonila binário, 567-569
 hidrogênio, 253-255
 paralelos entre a química orgânica e, 265
 paralelos entre a química organometálica e, 567-604
 tendências gerais em, 245-253
 Química inorgânica
 contrastes com a química orgânica, 1-4
 definido, 1
 evolução da, 7-8
 história da, 4-7
Química inorgânica (revista científica), 7, 8
 Química orgânica
 contrastes com a química inorgânica, 1-4
 definido, 1
 Química, subcampos, 4
 Quinuclidina, 174, 176
 Quinuclidinas 2,6,7-tris-substituídas, 177
 Quiralidade, 100-101, 317, 318-320
- R**
 Radiação eletromagnética, 12
 Radiação, 12
 Rádio, 259, 285
 Radioatividade, 5
 Radônio, 295, 296, 300
 Raio de Bohr, 21
 Raio de Van der Waals, 38
 Raio iônico, 438
 Raios covalentes, 38-40
 de átomos do segundo período, 129
 Raios covalentes apolares, 38, 39
 Raios de cristal, 39-40
 Raios iônicos, 38-40
 Ramsay, W., 295
 Rayleigh, Lord, 295
 Reação de esfera interna, 454-460
 Reação de vapor de água, 560-561
 Reação-modelo de base de Schiff, 461
 Reações ácido-base, orbitais de fronteira e, 183-186
 Reações associativas, 433-434, 449-450
 CO, 531
 evidência para, 449-451
 perfis de energia para, 433
 Reações de abstração, 544
 Reações de adição, 535-537
 Reações de deprotonação, 176
 Reações de inserção, 540-544
 1,2, 540, 544-545
 Reações de oxidação-redução, 250-253
 condições para altos e baixos, números de oxidação, 458-459
 esfera interna e esfera externa, 455-459
 Reações de substituição de, 433-435
 compostos lábeis e inertes, 431-433
 de complexos quadrado planares, 448-451
 eletrofílica, 461
 em complexos *cis*, 447-448
 em complexos *trans*, 445-447
 mecanismos de substituição, 433
 substituição octaédrica, 433-440
 Reações de troca, constante de equilíbrio, 199, 201
 Reações dissociativas, 433-434
 Reações modelo, 460-461
 Reações organometálicas, 531-545
 envolvendo a modificação de ligantes, 540-545
 envolvendo o ganho ou a perda de ligantes, 531-540
 Reações químicas. Ver Mecanismos de reação
 Reações reversas, para a migração de CO e inserção de alquila, 542-543
 Reagentes de Grignard, 260, 469
 Reagentes organolíticos, 170
 Reator de fluxo de espectrometria de massas, 175
 Redes de Bravais, 213
 Redutibilidade do ligante, 457
 Redutores *aqua*, constantes de velocidade para, 456
 Reed, T., 383
 Reforma de vapor, 560
 Regra de Hund da multiplicidade máxima, 26-27, 34, 127, 402
 Regra de seleção de Laporte, 405, 420
 Regra de seleção do *spin*, 405
 Regra do Klechkowsky, 29
 Regra do octeto, 45, 46, 47, 122
 Regra do pK_a Slide, 197-198
 Regra dos 18 elétrons, 311, 472-478, 513
 exceções a, 472
 Regra *mno*, 596
 Regras de Hund, 402
 Regras de seleção, 405-406, 423
 Regras de Wade, 595-598
 Relação de encurtamento formal, 580
 Relação de raio, 222
 Relações lineares de energia livre (LFER), 439-441
 Representações de matriz, 92-93, 97
 Representações irreduzíveis, 94-99, 102-107, 142
 Representações ortogonais, 95
 Representações redutíveis, 94, 97, 142, 143
 grupo de orbitais de, 143
 para orbitais externos do átomo, 142
 Representações totalmente simétricas, 95
 Representações, 94
 orbitais e, 98
 redução, para representações irreduzíveis, 102-107
 Repulsão do par de elétrons da camada de valência, 51-65
 eletronegatividade e efeitos de tamanho atômico, 57-63
 empacotamento do ligante próximo, 63-65
 estrutura de compostos de coordenação e, 330-331
 ligações múltiplas, 55-56
 repulsão do par isolado, 53-55
 Repulsão eletrostática de pares de elétrons, 51
 Resistividade elétrica, 246, 247
 Ressonância, 46, 47
 Retrodoação π , 362-363
 Reversibilidade microscópica, 542
 Revolução Industrial, 5
 Rich, R.L., 34-35, 36
 RMN de ^1H , 518-519, 520-521
 RMN de ^{13}C , 517-518, 521-522
 Robinson, E. A., 168
 Rochow, E. G., 58
 Rosenberg, B., 8
 Rotação própria, 76-77
 Rótulos de simetria, para configurações, 414-415
 RPECV. Ver Repulsão de par de elétrons da camada de valência (VSEPR) W
 Rubídio, 255
 Rubis, 395
 Rutherford, E., 11, 279
 Rutilo (TiO_2), estrutura de, 221
 Rychman, A. C., 209
- S**
 Sais tri-haleto, 295
 Sal de Zeise, 468-469
 Salen, 313
 Sanderson, R. T., 58
 Satraplatina, 7
 SbF_4 , 55
 SbH_3
 ângulo de ligação de, 60
 comprimento de ligação, 60
 Scheele, C. W., 279, 285, 289
 Schrieffer, J. R., 235
 Schrödinger, E., 5
 SCN, estrutura de ressonância, 47
 SeF_3^+ , 55
 Segre, E., 290
 Seleneto de zinco, 232
 Selênio, 285, 289
 Semicondutores, 228-231, 246

- dopados, 230
intrínsecos, 229-230
tipo *N*, 229-230
tipo *P*, 229-230
Semimetais, 246
Semirreações, 250-251
SeOCl₂, 56
Série espectroquímica, 379-380, 383
Série magnetoquímica, 383-384
SF₄
 estruturas de, 53
 forma de, 54
SF₅, 55
SF₆, estruturas de, 47
Shannon, R. D., 236
Silanos, 277-279
Sílica, 238
Silicatos, 238-242, 277-278
Silício, 228, 229, 237, 238, 246, 261, 274, 277-279
Símbolos de termo, 400
Simetria
 alta, 83
 aplicações, 100-110
 baixa, 82, 83
 de água, 148
 de movimentos moleculares da água, 103
 elementos, 75, 79
 exemplos de 76, 100-110
 grupo de orbitais, no CO₂, 141
 grupos de pontos, 80-89
 no mundo natural, 75
 octaédrico, 406, 416
 operações, 75-80, 89
 operações, para amônia, 90
 operações, para átomos de hidrogênio na água, 148
 operações, representações de matriz, 92-93
 quiralidade, 100-101, 317
 vibrações moleculares, 101-110
Simetria C_{2v}, 101-103
Simetria molecular, dipolos de ligação e, 67
Simetria octaédrica
 divisão dos termos *F* em, 417
 divisão dos termos para íons livres, 408
Simetria O_h, 357
Síntese de ftalocianina, 460
Síntese modular, 343
Sistema de Ewing-Bassett, 314
Sistema de *Stock*, 314
Sistemas lineares π , 489-490, 493-495
Sistemas π
 cíclicos, 488-491, 491-500
 ligação entre átomos metálicos e sistemas orgânicos, 491-503
 ligantes estendidos, 488-492
 linear, 488-489, 491-493
Slater, J. C., 30
Smalley, R. E., 7
SNF₃, 49
SO₂, momento dipolar, 66
SO₂Cl₂, 49
SO₃, 49
Sódio, 254
SOF₄, 56
Sólidos cristalinos
 estrutura de banda, 227-234
 fórmulas e estruturas, 213-223
 imperfeições em, 218-219, 237-238
 ligação e iônica, 236-237
 nanocristais, 232-233
 orbitais moleculares, 227-234
 silicatos, 238-243
 supercondutores, 234-237
 termodinâmica do cristal iônico, 223-226
Sólidos. Ver também Sólidos cristalinos
 imperfeições em, 237-238
Solubilidade, 225-227
Solubilidades relativas, 199-200
Soluções sólidas, 237-238
Solvatação
 do ânion, 185
 do cátion, 185
Solventes
 anfotérico, 169-170
 não anfotérico, 171
 não aquoso, 170-171
Solventes anfotéricos, propriedades dos, 169
Solventes não anfotéricos, 171
Solventes não aquosos, força ácido-base e, 170-175
Somorjai, G. A., 562
 hibridização s-p, 125-126, 127
Spessard, G., 494
Spin eletrônico, 18, 351, 363-365
Steudel, R., 303
Stone, F. G. A., 523, 562, 599
Stowasser, R., 132
Substituição de base, estereoquímica da, 442
Substituição eletrofílica de Friedel-Crafts, 459
Substituição eletrofílica, 461
Substituição octaédrica
 dissociação, 434-436
 efeito quelato cinético, 444
 evidência experimental em, 435-442
 mecanismo de base conjugada, 442-444
 mecanismos associativos, 439-440
 relações lineares de energia livre, 439-441
Substituições, 237-238
Sulfato, 290
Sulfeto de cádmio, 232
Sulfeto de vanádio, estrutura de, 236
Sulfito, 290
Sulfonação, de CH₄, 172
Superácidos, 171-172
Superbases, 176-177
Supercondutividade, 234-237
 teorias de, 235-236
Supercondutores de alta temperatura, 235-236
Supercondutores tipo I, 234
Supercondutores tipo II, 234, 235
Supercondutores, 234-237
 alta temperatura, 235-236
 baixa temperatura, 234
 não convencionais, 235
Superfícies nodais, 23-26
Superóxido, 287
Suscetibilidade de massa, 353-354
Suscetibilidade magnética, 351-354
 medição, 353-354
Suscetibilidade molar, 353-354
- T**
Tabela de microestado para P², 399
Tabela de microestado, 399
Tabela periódica, 5, 10
 preenchimento de orbital atômico em, 29-30
Tabelas de caracteres, 95-100, 144, 625-634
Talco, 240
Tálio, 265
Tamanho atômico, 38
 efeitos, 57, 59-61
Tamanho do íon, 225-227
Tamanho do íon, 38-40
TeF₇, forma de, 54
Telúrio, 285, 289
Temperatura crítica, 234
Tendência anterior, 230
Teorema de Jahn-Teller, 414-416
Teoria atômica, 5
 desenvolvimento histórico, 9-14
Teoria BCS, 235-236
Teoria da cadeia de Blomstrand, 308-309
Teoria da cadeia, 307-308
Teoria das bandas, 228-229
Teoria de Bohr, 12-13
Teoria de coordenação de Werner, 308-310, 315-316
Teoria de coordenação, 307-311, 315
Teoria de grupo, 80, 107, 117, 388
 hibridização e, 159-161
Teoria de Lewis, 311
 de ácidos, 168
Teoria do campo cristalino, 6, 311, 355, 356
Teoria do campo ligante, 6, 311, 355, 357-378
 complexos quadrado-planares, 368-361
 complexos tetraédricos, 372-373
 divisão de orbitais, 363-365
 energia de estabilização do campo ligante, 365-368
 orbitais moleculares para complexos octaédricos, 357-360
 spin eletrônico, 363-365
Teoria do estado de transição, 429-430
Teoria do funcional da densidade (TFD), 387
Teoria estendida de Hückel, 355
Teoria quântica do átomo, 11-12
Teorias de ligação, 349-379
 teoria do campo cristalino, 355, 356
 teoria do campo ligante, 355, 357-375

- Terapia de captura de nêutrons pelo boro (BNCT), 264
 Terceira regra de Hund, 403
 Termodinâmica, da formação de cristais iônicos, 223-226
 Termos de Russell-Saunders, 400
 Termos *F*, 417
 Termos para íons livres, 400, 401, 402, 404
 divisão de, na simetria octaédrica, 408
 para configurações *dⁿ*, 404
 Tetradentado, 312
 Tetraidrofurano, 170
 Trióxido de dinitrogênio, 284
 Trióxido de ósmio, 500
 Thomson, J. J., 11
 Timms, P., 303
 Tiocianato, 326
 coordenação de, para metais, 199, 201
 estrutura de ressonância, 47
 Tiosulfato, 290
 Tolman, C. A., 533
 Torção de Bailar, 448
 Torção trigonal, 448
trans-ML₂(CO₂), 108-109
trans, 308-314
 Transferência de carga (TC), 186-187
 Transferência de carga do ligante para metal (TCLM), 421-422
 Transferência de carga metal-para-ligante (MLCT), 422-424
 Transferência de elétron, redutibilidade do ligante e, 454
 Transições eletrônicas, 181-182
 Transistores de efeito de campo, 271
 Transistores, 229
 Tratamentos oncológicos, 7, 8
 Travers, M. W., 295
 Tremolita, 241
 Tri-haptociclopentadienila, 471
 tri-*n*-butilamina, 174
 Triagem exponencial, 34
 Trialeto de boro (BX₃), 50, 264
 Tridentado, 312
 Tridimita, 238
 Trietilamina, 178
 Trifluoreto de boro (BF₃)
 escala de afinidade, para basicidade de Lewis, 189-190
 estruturas de, 50
 grupos de pontos, 87
 ligações B—F, 182-183
 grupo de orbital, 159
 orbitais híbridos, 159-160
 orbitais moleculares, 157-160
 Trifluoreto de bromo (BrF₃), forma de, 54
 Trímero, 290
 Trióxido de dinitrogênio, 284
 Trióxido de enxofre, 290
 estrutura de, 51
 tris(pentafluorofenil)borano, 194
 Trítio, 253
 Troca (*I*), 433, 435
 Troca associativa (*I_a*), 435, 441
 Troca de água, 440-441
 Troca de alquila, 554-555
 Troca dissociativa (*I_d*), 435, 441
 Turner, D. R., 345
- U**
u (*ungerade*), 124
 União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), 10, 311
 Unidade de massa atômica (*uma*), 267
 Urânio, 11, 285, 296
- V**
 Vacâncias, 228
 Vagem de carbono, 4, 271
 Van Helmont, 289
 Van Leeuwen, P. W. N. M., 562
 Van Vleck, J. H., 311
 Variação da energia livre, 138
 Verkade, J. G., 163
 Vetores de ligação, no metano, 160
 Vibrações de estiramento da carbonila, 107
 Vibrações moleculares, 101-110
 água, 101-103
 espectro infravermelho, 107
 espectroscopia de Raman, 110
 modos vibracionais, 107-110
 movimento rotacional, 105
 movimento de translação, 105
 movimentos vibracionais, 105-106
 Vitamina B₁₂, 7, 470
 Volume de ativação, 430
 Volume percentual oculto, 533
- W**
 Wade, K., 586, 593
 Wayland, B. B., 205
 Wells, A. F., 48, 50, 60, 70, 223, 239, 241, 242, 282, 303
 Werner A., 6, 307, 308, 309-310, 327, 432
 Whangbo, M.-Y., 389
 Wilkinson, G., 7, 8, 345, 389, 424, 462
 Willock, D. J., 111
 Wurtzita (ZnS), estrutura da, 220
- X**
 XeF₂, forma de, 54
 XeF₄
 forma de, 54
 modos vibracionais de, 105
 simetria de movimentos moleculares de, 106
 XeF₅, 54
 XeF₆, forma de, 54
 Xenônio, 8, 295, 296-299
 XeO₃, 49
 XeO₃F₂, 56
 Xerografia, 285
- Y**
 YBa₂Cu₃O₇, 235-236
- Z**
 Z*, carga nuclear efetiva, 30, 32-33
 Zeise, W. C., 468
 Zeólitas, 241-242, 340
 Ziegler, 6
 ZnS, relação de raio, 223
 Zuckerman, J. J., 303
 Zwitterion, 194
 α-grafite, 275
 β-dicetiminato, 331
 β-grafite, 275

QUÍMICA INORGÂNICA

Gary L. Miessler • Paul J. Fischer • Donald A. Tarr

5ª edição

Em sua 5ª edição, esta obra promove uma ampla fundamentação teórica da química inorgânica, elucidando temas-chaves da área, como órbita molecular e teoria de grupos, além de abordar tópicos de físico-química.

Atualizado com as últimas descobertas desse campo científico, *Química inorgânica* traz os recursos necessários para o estudo e a pesquisa de profissionais, docentes e estudantes de graduação nas áreas de química, engenharia química e farmácia.



sv.pearson.com.br

A Sala Virtual oferece, para professores: apresentações em PowerPoint, galeria de imagens e manual de soluções (em inglês). Para estudantes: respostas dos exercícios pares, Apêndice B sobre dados úteis e tabelas.



Este livro também está disponível para compra em formato e-book. Para adquiri-lo, acesse nosso site.

www.pearson.com.br

